

K. XXIV. 25

Ch.

o

209

ABHANDLUNG

über die Vergiftung

mit

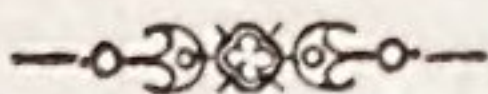
ARSENIGER SÄURE,

nebst

einer kritischen Beleuchtung

des

Marsh'schen Apparats.



V e r f a s s t

von

Alexi's L. Fromm,

der Heilkunde Doctor.

Mit zwei Abbildungen.



WIEN.

Gedruckt bei Carl Ueberreuter.

1842.

Der beschränkte Mensch darf sich nicht anmassen, in die höhere
Macht und Fügung eingreifen zu wollen, und des Schöpfers
Werk! — zu vernichten! —

Bernt.

Seiner Magnificenz

d e m

Hochansehnlichen

Herrn Herrn

JOSEPH JOH. KNOLL,

Doctor der Heilkunde,

k. k. n. ö. Regierungsrathe, Proto-Medicus und Referenten in Sanitäts-Angelegenheiten, Dekan der medizinischen Fakultät zu Wien; der k. k. Gesellschaft der Aerzte und der k. k. Landwirthschafts-Gesellschaft zu Wien, der medizinisch-chirurgischen Gesellschaft zu Berlin, der kaiserl. medizinisch-chirurgischen Gesellschaft zu Petersburg, des Athenäums zu Venedig, und mehrerer gelehrten Gesellschaften Mitglied; — emeritirten ordentl. öffentlichen Professor der theoretischen und praktischen Medicin, Primararzt des allgem. Krankenhauses, und im Jahre 1823 emeritirten Rector des k. k. Lyceums zu Salzburg, emeritirten ordentl. öffentlichen Professor der Pharmakologie, allgemeinen Pathologie und Therapie an der k. k. Universität zu Wien

etc. etc. etc.

Die gerichtliche Arzneikunde (*Medicina forensis*) — als ein wichtiger Zweig der Staats-Arzneikunde (*Medicina publica*) — hat auf die richterlichen Entscheidungen über die Ehre, das Vermögen, die Freiheit und — das Leben Einfluss; sie sichert die in Anspruch genommenen Rechte des Unschuldigen, und liefert die Beweise über die Art und den Grad der begangenen Verbrechen; sie schützt also eben sowohl vor Härte und Ungerechtigkeit, als vor unverdienter Nachsicht gegen Strafbare; — **sie trägt somit zur inneren Sicherheit des Staates bei! —**

Bernt.

VORREDE.

Das Würdevolle eines Gegenstandes, welcher über die heiligsten Interessen der Menschheit — über Ehre, Zufriedenheit und Leben! — entscheidet, konnte mir um so mehr Stoff zur vorliegenden Abhandlung biethen, als ich, meiner früheren Bestimmung und Verwendung in gesetzlichen Fächern gemäss, schon als Hörer der Rechte dem Studium des positiven Strafgesetzes volle Aufmerksamkeit schenkte. —

Das Interesse für medicinisch-gerichtliche Verhandlungen wurde später, während meiner mehrjährigen Dienstleistung im k. k. allgemeinen Krankenhause, gesteigert, indem ich so manche

VI

lebensrettende Heilmethode und Verfahrungsweise, nach in böser Absicht beigebrachten schweren Verletzungen, unter der ausgezeichnet lehrreichen und würdigen Anleitung unseres verdienstvollen Primarius Herrn Dr. Seibert zu beobachten Gelegenheit fand; wofür ich Demselben, als meinem *hochgeachteten* Freunde! *innigst* und — *unaufhörlich* danke;!! — — bis ich endlich, den Gang des merkwürdigen Kriminalprozesses der Madame Laffarge aufmerksam verfolgend, zur Bearbeitung eines medicinisch-gerichtlichen Zweiges mich noch lebhafter angeregt und — bestimmt fühlte, um dadurch zu beweisen, wie viel Schönes und Edles der Arzt bei seinen erhabenen Berufspflichten — auch in gerichtlichen Angelegenheiten wirken kann, und — was er seinem *Gewissen!* — der *Justiz!* — ja der *Publizität!* schuldig sey, in Fällen, wo eine weise und gerechte Gesetzgebung!! ihn zu besonderen Einwirkungen ermächtigend — seine Aussprüche als Basis für richterliche Urtheile anerkennt! — *)

*) Man sehe meine Kritik über die, auch während dem Prozess der Laffarge in Anwendung gebrachte Marsh'sche Prüfungsmethode bei Vergiftungsvorfällen durch Arsen.

Durch sehr gediegene Mittheilungen *ausgezeichneter Chemiker* unterstützt, und aus sichern Quellen das *Wesentlichste* schöpfend, konnte ich mich an eine so *hochwichtige Aufgabe wagen*, und — möge auch meine *erste wissenschaftliche Leistung* immerhin sehr viel Mangelhaftes an sich tragen, — so dürfte doch — geleitet durch eine *höhere Stimme der Natur!* — das *reinste Gefühl der Menschlichkeit!* daraus hervorleuchten. — —

Meine *höchste Absicht* also; — für das Wohl der Leidenden *Heilbringendes*, für die öffentliche Moral auch *Befriedigendes* zu liefern; — *allein* ist es, die den Werth des Lebens mir erhöht! — *sie* ist es, die der Vergangenheit so manch' prüfende Fügung mildert, und meine Brust *mit neuer Gluth* — mit *ehrfurchtvollestem Dankgefühl* durchströmend!! mich **Einer**, von **weiland Sr. Majestät!!!** zur Erreichung der Doctors-Würde erlangten **Allerhöchsten Huld und Gnade!** *würdig* zeigen soll! — so wie den lohnenden Beyfall meiner **grossen Lehrer!!** und ausgezeichneten *wahren Freunde!* bis an den letzten Moment meines Lebens — hoffen lässt. — — —

VIII

Selbst den Tadel von würdevollen und erfahrenen Männern in dieser höchst gewissenhaften medicinisch - gerichtlichen Function — kann, ja muss ich als schmeichelhafte Belehrung achten! — denn — nur aus solchen Quellen können gründliche und — schonende Erörterungen fliessen; nur diese können; *mir* als *Vorbild* für künftige Entwürfe dienend; — zur wissenschaftlichen Vollendung führen, — — den Namen und Charakter einer wahren Kritik ansprechen, ja — — **fordern!** —

Wien, im December 1841.

Der Verfasser.

Das Arsen

und die

häufiger vorkommenden chemischen Verbindungen desselben.

Nomenclatur. Arsen. (Dieser in neuerer Zeit vorgeschlagene Name sollte allgemein statt des früheren Ausdruckes „Arsenik“ angenommen werden, um den Missverständnissen vorzubeugen, welche dadurch entstehen können, dass man mit Arsenik im gemeinen Leben das bezeichnet, was in der chemischen Sprache arsenige Säure genannt wird). Arsenik, Scherbenkobalt, Fliegengift. *Arsenicum*, *Cobaltum crystallisatum*, *Regulus Arsenici*.

Geschichtliches. Dioskorides scheint unter *Αρσενικον* das Arsen verstanden zu haben, während Aristoteles mit *συνδαραχη* und Theophrastus mit *ἀρρσενικον* das Auripigment, nämlich eine Verbindung des Arsens mit Schwefel, bezeichnet zu haben scheint. Schon Paracelsus soll gewusst haben, dass man durch Reduction des weissen Arseniks (arsenige Säure) ein Metall gewinnen könne. Wirklich wurde das Arsen zuerst durch Schröder 1694 und von Brand 1733 aus der arsenigen Säure dargestellt. Erst in neuerer Zeit wurde das Arsen von einigen Chemikern, als Liebig, Dumas, und Andern von den Metallen weg, und neben den Phosphor gestellt.

Chemische Zeichen = As.

Atomgewicht = 470,042.

Vorkommen. Metallisch als natürliches oder gediegenes Arsen (Scherbenkobalt, Näpfchenkobalt) in nadelförmigen Krystallen, häufiger in kugligen, derben, nieren- oder traubenförmigen Massen, mit feinkörnigem, manchmal auch blättrigem Gefüge auf Gängen neuerer Formation in Urgebirge, in Begleitung verschiedener Erze, insbesondere auf Gangkreuzen, wo es gewöhnlich als Vorbothe reicher Silber- und Kobaltbrüche angesehen wird. Oft und reichlicher kommt das Arsen aber mit Schwefel (rothes Schwefelarsen oder Realgar, und gelbes Schwefelarsen, oder Operment, Auripigment, Rauschgelb); mit Metallen, als z. B. mit Eisen, (Arsenikkies, Misspickel, Giftkies sind Verbindungen von Arseneisen mit Schwefeleisen) mit Kobalt, Nickel, Kupfer, Silber, Spiessglanz u. s. w. verbunden, vor. Selten findet sich das Arsen als reine arsenige Säure (Arsenikblüthe) oder als Arsensäure mit Erden- und Metalloxyden verbunden (Pharmakolith = arsensaurer Kalk; Skorodit = arsensaures Eisenoxydul; Würfelerz = arsensaures Eisenoxyduloxyd; rother Erdkobalt = arsensaures Kobaltoxyd; Kobaltblüthe = basisch arsensaures Kobaltoxyd; Nickelblüthe oder Nickelocker = basisch-arsensaures Nickeloxyd; Euchroit, Olivinit, Olivenerz, Kupferschaum, Kupferglimmer, Linsenerz = Verbindungen der Arsensäure mit Kupferoxyd) vor.

Gewinnung. Im Grossen, namentlich in Schlesien wird auf den Arsenikhütten das natürlich vorkommende Arsen (Scherbenkobalt) oder Arseneisen (Arsenikkies, weicher Giftkies) in thönernen Retorten, welche reihenweise in einem Galeerenofen über einander liegen, allmählich bis zum Rothglühen erhitzt. Sobald sich Dämpfe von metallischem Arsen entwickeln, was man an dem knoblauchartigem Geruche erkennt,

so werden die Retorten luftdicht mit Vorlagen verbunden, in welchen sich das verflüchtigte Arsen sublimirt, und entweder zu kuchenförmigen, aussen glatten, innen aber aus blättrigen Krystallen bestehenden Massen (Fliegenstein, Fliegenkobalt) oder zu einem groben, schwarzen Pulver verdichtet. Im Kleinen wird fein gepulverte arsenige Säure, mit der Hälfte ihres Gewichtes Kohlenpulver oder verkohltem Weinstein (schwarzer Fluss) oder geglühtem Kienruss vermengt, in einem hessischen Tiegel, auf welchem ein anderer umgestürzt steht, nachdem die Fugen gut verkittet wurden, mit der Vorsicht, dass der obere Tiegel möglichst kalt bleibe, und dass sich der Arbeiter gegen die etwa entweichenden giftigen Dämpfe verwahre, zum Glühen erhitzt. Im obern Tiegel findet man dann das Arsen als eine stahlgraue, stark metallisch glänzende Kruste. Anstatt dieses Tiegel-Apparats kann man eine weithalsige, mit einer abgekühlten Vorlage verbundene Retorte nehmen, worauf sich das Arsen im Halse und in der Vorlage sammelt.

Eigenschaften. Das Arsen erscheint meistens in Form stahlgrauer, metallisch glänzender Rinden; bisweilen in krystallinischen Massen von starkem Glanz auf der Bruchfläche, auf der Oberfläche aber glanzlos und dunkler gefärbt. Das specifische Gewicht ist 5,7 bis 5,96, die specifische Wärme (nach Regnault und Avogadro) 0,081; das Arsen besitzt blättriges Gefüge, krystallisirt in Rhomboëdern, ist nicht sehr hart, aber spröde, lässt sich daher fein pulvern. Es ist geruch- und geschmacklos, riecht aber beim Reiben widerlich. Bei Erhitzung verflüchtigt es sich gänzlich, ohne vorher zu schmelzen (was nur bei sehr starkem Druck der Arsendämpfe geschieht), in grauweissen Dämpfen, und unter Verbreitung eines knoblauchartigen, für das metallische Arsen charakteristischen Geruches; mit Luft

in Berührung, entsteht arsenige Säure, welche sich auf die umgebenden kälteren Körper als weisser Beschlag absetzt. Auf den Siedepunkt der Schwefelsäure erhitzt, sublimirt sich das Arsen nicht; beim Sieden mit Quecksilber gehen Dämpfe von Arsen in die Vorlage über, es scheint sich also zwischen 326° und 360° zu verflüchtigen. Das Arsen besitzt grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff, wesshalb es sich an der Luft leicht oxydirt. Manche Chemiker nennen die dabei entstehende oberflächliche schwarze Schicht Arsen-suboxyd. Andere halten dies für ein Gemenge von Arsen und arseniger Säure, und nehmen nur die arsenige Säure, welche bei Erhitzung flüchtig, und die Arsensäure, welche ziemlich feuerbeständig ist, an. Das Arsen verbrennt, an der Luft erhitzt, schneller noch in Sauerstoffgas, mit blassblauer Flamme zu arseniger Säure. Im luftfreien Wasser behält es seinen Glanz, und oxydirt sich selbst beim Sieden damit nicht; hat aber Luftzutritt statt, so entsteht arsenige Säure, welche sich im Wasser löst. Wird eine grössere Menge gepulverten frischsublimirten Arsens mit Wasser benetzt, so entsteht eine selbst zur Entzündung steigende Erhitzung. Auch bei Verbindung des Arsens mit manchen Metalloiden findet Lichterscheinung statt. Von Salzsäure wird es bei Luftabschluss nicht gelöst; bei Luftzutritt bildet sich etwas Arsenchlorür. Einige Arsenmetalle (Arsenzinn, Arsenzink) lösen sich in Salzsäure unter Entwicklung von Arsenwasserstoffgas. Mit Salpetersäure erhitzt, oxydirt sich das Arsen zu arseniger Säure, die sich löst, während Salpetergas entweicht; concentrirte Schwefelsäure bildet arsenige Säure, indem schweflichte Säure entweicht. Verdünnte Schwefelsäure hat keine Wirkung auf Arsen. Im Königswasser löst es sich leicht, und zwar bei hinreichender Menge des erstern als Arsensäure auf. Mit den meisten Metallen gibt das

Arsen spröde, leicht schmelzbare Legirungen. Auch beim Schmelzen mit Alkalihydraten oxydirt sich das Arsen, indem es theils dem Metalloxyde, theils dem Wasser Sauerstoff entzieht, wobei Hydrogen entweicht, und ein mit reducirtem Arsen gemengtes arsenichtsames Alkali zurückbleibt, welches beim Glühen wieder ein Sublimat von Arsen gibt. Mit Salpeter gemischt und angezündet, verpufft es heftig unter Bildung von arsenichtsamem Kali; mit chlorsaurem Kali gemengt explodirt es, wie die Gemische des letztern mit Phosphor oder Schwefel, schon durch einen heftigen Schlag. Aether und Alkohol greifen das Arsen nicht an. In einigen fetten Oelen ist es bei Erwärmung löslich. Das Arsen verbindet sich, wie der Phosphor, meistens in Doppelatomen mit andern einfachen Körpern, auch zeigt es in seinen übrigen Verbindungen, in seinen Säuren, Salzen u. s. f., vorzüglich aber in Bezug auf die atomistische Zusammensetzung und Krystallform der Letztern, grosse Aehnlichkeit mit dem Phosphor, wesshalb das Arsen, weil es auch ein Nichtleiter der Electricität ist, nun zu den Metalloiden gezählt wird.

Anwendung. Zur Bereitung der arsenigen Säure; im technischen Leben zur Erzeugung des Weisskupfers und anderer Legirungen; in der Schriftgiesserei, Färberei, Glasfabrikation u. s. w. Nach Jeanetty wurde es in kleiner Menge zur leichtern Bearbeitung des Platins zugesetzt.

Das Arsen und alle seine Verbindungen wirken nicht nur auf den menschlichen und thierischen, sondern selbst auf den vegetabilischen Organismus als Gift.

Die wichtigsten Arsenverbindungen.

Arsenbromid. $\text{As}_2 \text{Br}_6 = 387 \text{ 5,00 (24,26 Arsen und 75,74 Brom)}$ ist starr, strahlig krystallinisch.

Arsenchlorür (nach Berzelius Arseniksuperchlorür) $\text{As}_2 \text{Cl}_6 = 2268,04$ (41,45 A., 58,55 Chlor.) eine ausserordentlich giftige, farblose, ölige, sehr schwere, bei -29° noch nicht feste, bei $+132^\circ$ kochende Flüssigkeit, welche an der Luft unter Ausstossung weisser Dämpfe Feuchtigkeit anzieht, im Wasser in arsenige Säure und Salzsäure zerfällt, in Vitriolöl zu Boden sinkt.

Arsenjodür (nach Henry und Serullas) $\text{As}_2 \text{I}_6 = 5678,58$ (16,55 A. und 83,45 I.) sublimirbare, orangerothe, glänzende Krystalle.

Arsenige Säure (*acidum arsenicosum*) $= \text{As}_2 \text{O}_3 = 1240,08$ (75,81 A. und 24,19 O).

Arsensäure (*acidum arsenicum*) $\text{As}_2 \text{O}_5 = 1440,08$ (65,28 A. und 34,72 O). Im wasserfreien Zustande eine weisse, undurchsichtige, sauer schmeckende, reagirende Masse vom specifischem Gewicht 3,39. An der Luft zerfliesst sie; nach Mitscherlich bildet sie mit Wasser grosse zerfliessliche Krystalle. Sie löst sich langsam aber leicht im Wasser; schmilzt in der Hitze und zerfällt weiterhin in arsenige Säure und Sauerstoff. Durch Kohle wird sie reducirt. Mit Basen bildet sie die arsensauren Salze (welche den phosphorsauren Salzen isomorph sind); die löslichen geben mit Baryt und Kalk weisse, mit Silberoxyd einen rothbraunen, mit Kupferoxyd einen blassblauen, in Salpetersäure und Ammoniak löslichen Niederschlag. Arsen und Schwefel verbinden sich wie Selen und Phosphor mit dem Schwefel in mehreren Verhältnissen. Die Verbindung durch Schmelzen kann überhaupt in allen Verhältnissen geschehen, wodurch dunkelgelbe Körper entstehen, welche in der Hitze überschüssigen Schwefel abgeben. Die meisten Chemiker nehmen aber drei Verbindungen in bestimmten Verhältnissen an:

a) **Rothes Schwefel - Arsen** (*arsenicum*

rubrum), Rubinschwefel, Realgar, Arsensub-
sulfid, nach Berzelius unterarseniges Sul-
fid), $\text{As}_2 \text{S}_2 = 1342,41$ (70,03 A und 29,97 S)
kommt auch in der Natur krystallisirt vor, ist ru-
binroth, fest, vom specif. Gewichte 3,334, schmelz-
bar, ohne Zersetzung flüchtig, verbrennt an der
Luft zu schwefliger und arseniger Säure, löst sich
in Ammoniak und Ätzlauge und bildet mit alkali-
schen Schwefelmetallen unterarsenichtschweflige
Schwefelsalze.

b) Gelbes Schwefelarsen (*auripigmentum*,
arsenicum citrinum, Operment, Rauschgelb, Ar-
sensulfid, nach Berzelius arseniges Sulfid),
 $\text{As}_2 \text{S}_3 = 1543,58$ (60,90 A u. 39,10 S.) kommt
ebenfalls natürlich vor, ist lebhaft citronen- bis
orange-gelb, vom specif. Gew. 3,48, schmelzbar,
verflüchtigt sich unzersetzt, brennt mit blauer
Flamme, wird von Salpetersäure und Königswas-
ser zu arseniger Säure oxydirt; löst sich in Am-
moniak und Ätzlauge, und gibt mit den alkali-
schen Schwefelmetallen lösliche, krystallisirbare
arsenichtschweflige Schwefelsalze.

c) Arsenikpersulfid (Arsensulfid, nach
Berzelius Arseniksulfid), $\text{As}_2 \text{S}_5 = 1945,91$
(48,31 A und 51,69 S). Diese in ihrer Zusam-
mensetzung der Arsensäure entsprechende Schwe-
felungsstufe erscheint, künstlich erzeugt, in gelben,
glänzenden Schuppen.

Arsen und Wasserstoff.

a) Gasförmiger Arsenwasserstoff (Ar-
sen-Wasserstoffgas) $\text{As}_2 \text{H}_6 = 977,52$ (69,17 A und
3,83 H). Ein farbloses, stinkendes, durch Kälte con-
densirbares Gas, welches, eingeathmet, sehr giftig
wirkt, nicht sauer reagirt, mit O. verpufft, mit Chlor

sich entzündet. Es ist mit bläulicher Flamme brennbar, wobei sich Knoblauchgeruch entwickelt, und bei abgehaltenem Luftzutritte metallisches Arsen, im entgegengesetzten Falle aber arsenige Säure sublimirt.

b) **Fester Arsenwasserstoff** (Wasserstoffarsen $\text{As}_2 \text{H}_4 = 964,998$. Ein chokoladefärbiges Pulver, welches man nach Soubeiran bei Behandlung des Arsenkaliums mit Wasser erhält.

Arsen und Sauerstoff.

a) Arsenichte (arsenige) Säure.

Acidum arsenicosum; arsenicum album. Weisses oder weisser Arsenik, Arsenoxyd, Giftmehl, Rattengift, Rattenpulver, Hüttenrauch (im Steyerischen Dialekte Hitreich, im Mährischen Zidry genannt).

Vorkommen. Als Arsenblüthe, welche wahrscheinlich ein Zersetzungsprodukt ist, in geringer Menge.

Gewinnung. Im Grossen als Nebenprodukt bei metallurgischen Arbeiten, besonders bei der Blaufarben- oder Schmaltefabrikation, indem sich beim Rösten arsenhaltiger Kobalterze Arsen verflüchtigt, in der Luft oxydirt, und die entstandene arsenige Säure in eigenen zur Condensirung der Dämpfe errichteten Giftfängen gesammelt wird. Unmittelbar geschieht die Bereitung aus Arsenkies (Eisenarsenür), z. B. zu Reichenstein, Altenberg und Rudolstadt in Schlesien. Die Hüttenanlagen, in welchen arsenige Säure oder andere Arsenverbindungen erzeugt werden, heissen Arsenik- oder Gifthütten, und müssen in gehöriger Entfernung von Wohnstätten und angebauten Gründen angelegt seyn, weil sich selbst bei der zweckmässigsten Anlage der Condensationsräume dennoch arsenikalische Dämpfe verflüchtigen. Das verkleinerte Erz wird in

einem Theile der eigens dazu gebauten Röstöfen (Muffelöfen), welche den Backöfen ähnlich sind, bis zum Glühen erhitzt. Der dazu verwendete Theil des Ofens besitzt die Gestalt einer an beiden Seiten offenen Muffel; die vordere Öffnung dient zum Eintragen frischer und zum Herausnehmen der bereits gerösteten Kiese; die hintere Öffnung steht durch eine weite Röhre mit dem Condensationsraume (Giftfange) in Verbindung, welcher entweder aus einem horizontalen Rauchfange (Schlott) von beiläufig 200 Ellen Länge, oder aus einem thurmartigen Gebäude (Gifthaus) besteht, welches mehrere Kammern neben und über einander enthält, die unter sich durch Thüren in den Wänden und durch Öffnungen in der Decke verbunden sind. Durch die vordere Öffnung des Ofens, nach den Giftfängen zu, streicht während der Dauer des Röstens ein mässig starker Luftstrom über das glühende Erz, in welchem das ausgeschiedene Arsen unter Bildung arseniger Säure verbrennt; die entstehenden Dämpfe ziehen nach dem Condensationsraume, wo sie sich wegen der niedrigeren Temperatur verdichten, und an den Wänden sowohl als am Boden in Gestalt eines weissgrauen Pulvers (Giftmehl, Arsenikmehl), ablagern, während die übrigen beim Rösten entwickelten Gase, z. B. schwefligsaures Gas, Stickgas, überschüssige atmosphärische Luft u. s. w. durch eine in der entferntesten Kammer angebrachte Esse entweichen. Von Zeit zu Zeit werden der Schlott oder die Kammern geräumt, und das erhaltene rohe Giftmehl durch Sublimation aus eisernen Gefässen gereinigt, welches die gefährlichste Arbeit ist, indem das durch Reduction der arsenigen Säure entstehende Arsen sich mit dem Eisen des Gefässes legiren, und dieses so durchlöchert werden kann, worauf arsenige Säure in den Feuerungsraum fällt, aus welchem sich die gefährlichsten Dämpfe ins ganze Arbeitslokal verbreiten würden.

Im Kleinen geschieht die Bereitung arseniger Säure nur höchst selten, weil sie im Handel sehr rein vorkommt.

Eigenschaften der arsenigen Säure. Die durch Sublimation erhaltene arsenige Säure, welche im Handel vorkommt, ist unkrystallisirt (*amorphe arsenige Säure*), und besteht im frischen Zustande aus durchscheinenden bis durchsichtigen, schweren, glasartigen, farblosen oder schwachgelblichen Stücken von muschligem Bruche, ohne bemerkbares krystallinisches Gefüge; mit der Zeit wird sie aber beim Liegen in der Luft, ohne ihr Gewicht zu verändern, undurchsichtig weiss, porzellanartig und im Wasser leichter löslich. Krystallisirte, arsenige Säure ist, nach *Wöhler*, *dimorph*, indem sie sowohl in Oktaëdern als in sechsseitigen Tafeln erscheint. Die arsenige Säure besitzt keinen Geruch, aber einen eckelerregenden, styptischen, hintennach süsslichen Geschmack, und höchst giftige Wirkung ($\frac{1}{8}$ Gran derselben soll selbst bei einem gesunden, kräftigen Menschen gefährliche Zufälle erzeugen; durch $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Gran entstehen auffallende Vergiftungssymptome, und 1—2 Gran führen den Tod herbei). Die arsenige Säure ist leicht schmelzbar, flüchtiger als Arsen, ihre Dämpfe sind grauweiss, bei Erhitzen auf Glas und Platinblech, falls sie rein und nicht mit organischen Stoffen gemengt war, geruchlos, und verdichten sich an kälteren Körpern, z. B. an einer darübergehaltenen Glasplatte, zu einem zarten, weissen Pulver. Kommt die arsenige Säure aber bei ihrer Erhitzung in Berührung mit reducirenden Körpern, z. B. mit glühenden Kohlen, mit glühendem Zink, Antimon, Eisen, so wird sie auf metallisches Arsen reducirt, dessen Dämpfe *knoblauchartig* riechen, sich aber sogleich wieder zu arseniger Säure oxydiren. Beim Erhitzen arseniger Säure auf Kupfer entsteht der Knoblauchgeruch nur dann, wenn

das Kupfer bis zum Verbrennen erhitzt wird, wobei es das Oxygen der arsenigen Säure an sich reißt; hält man aber blankes Kupfer über Dämpfen von reducirtem Arsen, so bildet sich an der Berührungsfläche eine weisse Schichte von Arsenikkupfer (Weisskupfer). Beim Erhitzen grösserer Menge arseniger Säure in verschlossenen Gefässen schmilzt sie zu einem durchsichtigen Glase, was beim Zutritte von Luft nicht der Fall ist.

Die abweichenden Angaben einzelner Chemiker über die verschiedenen Löslichkeitsgrade der arsenigen Säure hängen davon ab, je nachdem die fragliche Säure nicht krystallisirt oder krystallisirt ist, indem nach neueren Erfahrungen das Porzellanartigwerden der durchsichtigen Säure auf ihrem Übergange aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand beruht. Im kalten Wasser ist arsenige Säure nur schwierig und höchst langsam löslich; sie wird gleich den Schwefelblumen davon nicht benetzt. Im kochenden Wasser erfolgt die Lösung leicht; auch löst sich die krystallisirte Säure leichter als die amorphe. Beim Erkalten der gesättigten, heissen Auflösung schiessen ziemlich regelmässige, wasserfreie Oktaëder an. Die concentrirte Lösung von arseniger Säure in kaltem Wasser kann ziemlich weit abgedampft werden, ehe sich aus derselben arsenige Säure abscheidet. Beim Übergange der amorphen arsenigen Säure aus der wässerigen Lösung in den krystallinischen Zustand findet keine besondere Erscheinung statt; wahrscheinlich, weil die Krystallisation nur langsam geschieht. Durch Berührung amorpher, arseniger Säure in gepulvertem Zustande mit Ammoniak entsteht augenblicklich die Umwandlung in den krystallinischen Zustand, ohne dass von Ammoniak etwas zurückgehalten würde; 100 Theile Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 0,96 durchsichtige, oder 1,25 Theile porzellanartige; 100 Theile kochenden Wassers lösen 9,68 Theile durchsichtige, oder 11,77

Theile porzellanartige Säure auf. Wenn die Temperatur der heissen Lösung bis auf -15 gesunken ist, so behält die mit durchsichtiger Säure gemachte Lösung 1,78 Theile, und die mit porzellanartiger bereitete 2,9 Theile zurück. (Nach Versuchen von Fischer soll sich die Löslichkeit der arsenigen Säure in dem Masse vermindern, als man ihr mehr Wasser darbietet. Wird z. B. 1 Theil arseniger Säure mit 80 Theilen Wasser übergossen, so soll dieses bei gewöhnlicher Temperatur doch nur so viel auflösen können, dass die Lösung nachher nur $\frac{1}{90}$ Theil arsenige Säure enthält; bei 160 Theilen Wasser nur $\frac{1}{180}$, bei 240 Theilen Wasser nur $\frac{1}{280}$, bei 1000 Theilen Wasser nur $\frac{1}{1200}$ u. s. w.) Die Lösung der amorphen Säure röthet blaues Lakmuspapier schwach, die der krystallinischen gar nicht. Die aus Arsenchlorid mit Wasser gefällte arsenige Säure löst sich in 22 Theilen Wasser von 80° , und diese Lösung röthet Lakmus.

In manchen Säuren löst sich die arsenige Säure leichter, in anderen schwerer als im Wasser; sie wird dadurch nicht verändert, und krystallisirt, ohne etwas von den Säuren zurückzubehalten, aus der warmen, sauren Lösung eben so in Oktaedern heraus, wie beim Erkalten der heissen, wässerigen Lösung. Am löslichsten ist die arsenige Säure in Salzsäure, von welcher besonders durch Erhitzen eine bedeutende Menge aufgenommen wird. H. Rose hat beobachtet, dass beim Erkalten einer heissen Lösung von amorpher, dlasartiger, arseniger Säure in Salzsäure an einem dunklen Orte sich durch so lange Zeit leuchtende Funken aus der Flüssigkeit entwickeln, bis die Krystallisation vollendet ist. Die erhaltenen, durchsichtigen Krystalle zeigen bei Wiederholung dieser Behandlung die erwähnte Lichterscheinung nicht mehr, welche somit vom Übergange der arsenigen Säure in den krystallinischen Zustand abhängt, und selbst bei der Lösung

der porzellanartigen Säure in geringem Grade statt findet. Verdünnte Schwefelsäure löst beim Erhitzen viel weniger arsenige Säure auf, als die Salzsäure. Salpetersäure löst nur eine sehr geringe Menge von arseniger Säure auf, ohne sie selbst durch Erhitzen merklich in Arsensäure zu verwandeln, was erst durch Königswasser geschieht. Essigsäure löst nur geringe Spuren von arseniger Säure auf, weniger als Wasser von dieser aufnimmt. Im Alkohol ist die arsenige Säure nur sehr wenig, im Aether gar nicht löslich. Mit heissen, fetten Ölen bildet sich eine schwarze, pflasterartige Masse. Die Lösung der arsenigen Säure in Säuren oder Wasser absorbirt reichlich Chlorgas; beim darauf folgenden Abdampfen erhält man dann Arsensäure, während Salzsäure entweicht. Beim Abdampfen einer Lösung der arsenigen mit phosphoriger oder unterphosphoriger Säure entsteht eine Zerlegung in Arsen, welches sich ausscheidet, und in Phosphorsäure, welche sich löst. Da dies jedoch erst erfolgt, wenn die Abdampfung bis zur Entwicklung von Phosphorwasserstoffgas geschah, ist es wahrscheinlich, dass die genannte Umwandlung auf Kosten der Bestandtheile des letzteren statt findet. Bei Erwärmung einer Lösung von arseniger Säure mit Jod entsteht eine gefärbte Flüssigkeit, aus welcher beim Abdampfen und Erkalten silberweisse glänzende Krystalle (eine Verbindung von beiden) sich abscheiden, welche trocken erhitzt in Wasser, Arsen-Jodid, Jod und arsenige Säure zerfallen. Beim Schmelzen arseniger Säure mit Schwefel und Phosphor entsteht schweflige Säure und Arsensulfür, oder Arsenphosphor und Phosphorsäure.

Wasserstoff, Kohle und viele Metalle entziehen der arsenigen Säure schon bei schwacher Glühhitze den Sauerstoff, wobei durch beide erstere vollständige Reduction, durch letztere die Bildung von arsenigsauren und arsensauren Salzen und Metallarseni-

den erfolgt. Beim Glühen arseniger Säure mit wasserfreien, alkalischen Erden oder mit kohlensauren, fixen Alkalien sublimirt sich Arsen, und im Rückstande bleibt ein arsensaures Salz. Die höheren Oxydationsstufen vieler Metalle, z. B. Mangansäure, Chromsäure werden durch arsenige Säure auf die niedrigste zurückgeführt. (Hierauf beruht die Anwendung der arsenigen Säure zur Entfärbung des Glases); dasselbe findet auf nassem Wege bei Digestion mancher frisch niedergeschlagener Metalloxyde, z. B. Kupferoxyd mit arseniger Säure und überschüssigem Alkali statt. Eine wässrige Lösung arseniger Säure erleidet durch Schwefelwasserstoff eine gelbe Färbung; auf Zusatz einer Säure zu dieser Flüssigkeit fällt ein gelber, flockiger Niederschlag (die der arsenigen Säure entsprechende Schwefelverbindung). Aus sauren Lösungen der arsenigen Säure wird Arsen durch Zink in Gestalt eines schwarzen Pulvers gefällt, wobei sich mit dem Wasserstoffgase Arsenwasserstoffgas entwickelt. Mit saurem, weinsaurem Kali geht die arsenige Säure eine Verbindung ein.

Verunreinigungen.

1. Mit Schwefelarsen (welches zuweilen mitsublimirt).

Ausmittlung. Man kocht mit verdünnter Salpetersäure, so oxydirt sich das Schwefelarsen auf Kosten des Oxygens der Salpetersäure zu Schwefelsäure und arseniger Säure, die sich beide lösen, während salpetrige Säure entweicht. Durch Hydrothionsäure wird Arsensulfid niedergeschlagen, und in der davon abfiltrirten Flüssigkeit die Schwefelsäure durch salpetersauren Baryt nachgewiesen.

2. Mit Schwerspath, Gyps, Sand, Kreide, Kalk u. dgl.; (verfälscht; dies ist nur

in Pulverform möglich, wesshalb man zum Arzneiegebrauche Arsenik in Stücken, aber nie Giftmehl kaufe). Diese Beimischungen bleiben beim Kochen mit Ätzkalilauge als unlöslicher Rückstand, oder man verflüchtige die arsenige Säure durch Erhitzen in einer Porzellschale mit der Vorsicht, nichts von den Dämpfen einzuathmen, und prüfe den Rückstand weiter.

Anwendung. Als Arzneimittel innerlich, jedoch mit höchster Vorsicht, in den geringsten Dosen, und nur in solchen Fällen, wo man andere Mittel vergebens angewendet hat, indem selbst $\frac{1}{30}$ Gran schon merklich wirkt; äusserlich dient es als ein Ätzmittel eigenthümlicher Art, indem seine ätzende Kraft, mit Ausnahme des Feuers, am tiefsten eindringt; es entsteht ein tiefgehender, trockener Schorf, und hindert unter allen Cauterien am stärksten die Einsaugung. Innerlich wendet man die arsenige Säure entweder in Pulverform, oder mit Mehl, Seife, und einem andern Bindemittel verbunden, in Pillenform, am zweckmässigsten aber in Solutionen an, weil diese sich sehr leicht in die kleinsten Gaben theilen lassen, während die arsenige Säure, in Substanz gegeben, selbst längere Zeit ungelöst im Magen verweilen, und daselbst ihre zerstörende Wirkung dann plötzlich entwickeln könnte. Desshalb soll man auch bei Anwendung der Pillenform zuvor die Lösung in etwas heissem Wasser vornehmen, ehe man die übrigen Substanzen der Pillenmasse zusetzt, wodurch man einer allzu starken, örtlichen Einwirkung auf einzelne Stellen des Verdauungskanals vorbeugen, und dagegen die rasche, gleichmässige Wirkung befördern kann. Der Schwerlöslichkeit halber zieht man häufig die arsenigsauen oder arsensauren Salze, deren Base ein Alkali ist, vor. (Z. B. *liquor antipyreticus Harlesii*, Fowler's Solution oder Fiebertropfen). Man vermeide beim Verordnen das gleich-

zeitige Verschreiben von Schwefelleber oder Hydrothionwasser (weil besonders bei Gegenwart von Säuren Schwefelarsen herausfallen würde), Kalkwasser, gemeines Brunnenwasser, Seifen, Eisen-, Blei-, Kupfer- und Silberoxydsalze (weil unlösliche, arsenigsaure Salze entstünden); ferner Milch, Eiweiss, Zucker, Gallerte, Fleischbrühe, Gerbestoff, stark reagirende Extractivstoffe, Amylum, Kleber (weil sie die arsenige Säure einhüllen); endlich Salpetersäure (weil Arsensäure gebildet würde).

Arsenigsaure Salze. *Sales arsenicosi.*

Die arsenige Säure bildet mit Basen sowohl saure als neutrale und basische Salze; letztere sind nur wenig untersucht. Nur jene arsenigsauren Salze, deren Base ein Alkali ist, scheinen im Wasser löslich, während die Verbindungen der arsenigen Säure mit Erde oder mit eigentlichen Metalloxyden schwer oder gar nicht löslich erscheinen; sie sind jedoch noch nicht gehörig untersucht. In Kali- und Natronlauge löst sich arsenige Säure auf, ohne das Alkali zu neutralisiren. Die concentrirten Lösungen werden an der Luft durch Einwirkung der Kohlensäure bald zersetzt, indem sich kohlensaures Kali oder Natron bildet, während nach einiger Zeit sehr grosse und vollkommen ausgebildete Oktaëder von arseniger Säure anschliessen. In reiner Ammoniakflüssigkeit löst sich arsenige Säure leichter, als im Wasser. Beim Abdampfen der Auflösung bleibt aber ammoniakfreie, arsenige Säure zurück. Was die Reagentien auf die löslichen, arsenigsauren Salze überhaupt betrifft, so verhalten sie sich zu Schwefelwasserstoffgas, schwefelsaurem Kupferoxyd und salpetersaurem Silberoxyd fast genau, wie die Auflösungen von arseniger Säure zu denselben Reagentien.

Wirkungen der arsenigen Säure.

Im Allgemeinen.

Das Arsen und seine Präparate wirken in gewissen Verhältnissen nicht nur auf Menschen, sondern auch auf Thiere und Pflanzen ohne Ausnahme als heftiges Gift; insbesondere behauptet die arsenige Säure aber dadurch eine höchst wichtige Stelle unter den Giftkörpern, dass sie, wie man durch sichere Daten beweisen kann, am häufigsten von allen Giften zu absichtlichen Vergiftungen angewendet wird, und zwar aus folgenden Gründen:

1. wegen der in allen Ständen verbreiteten Kenntniss von der schnell tödtenden Kraft derselben; daher auch ihre häufige Anwendung zur Vertilgung des Ungeziefers (Rattengift);

2. weil bei dem geringen Preise derselben selbst grössere Mengen billig zu haben sind;

3. weil auch viele Gewerbsleute zum Ankauf derselben, als eines zu manchem technischen Zwecke unumgänglich erforderlichen Stoffes berechtigt sind (Färber, Zeugdrucker, Glasfabrikanten).

Auch die meisten zufälligen Vergiftungen entstehen durch arsenige Säure, weil die zum Tödteten der Fliegen, Mäuse, Ratten u. dgl. Ungeziefer mit arseniger Säure versetzten weissen Gemische nicht nur nichts Abschreckendes für das Auge besitzen, sondern sogar durch den meistens darin vorhandenen Zucker häufig zum Naschen verführen, und weil ferner selbst die ärztliche Verwendung der arsenigen Säure, bei Vernachlässigung höchster Vorsicht, Vergiftung zur Folge haben kann, die meistens leider erst dann sich deutlich erkennen lässt, wenn beinahe jeder Rettungsversuch erfolglos geworden.

I n s b e s o n d e r e.

- a)* Als Arznei. In sehr kleinen Arzneigaben erregt die arsenige Säure das Gefühl von Wärme im Magen und im Unterleib, weckt die Esslust, befördert den Durst, bethätigt die Se- und Excretion des Harnes und die Darmentleerungen. Vom Darmkanale aus soll sich die erregende Wirkung über den ganzen Körper verbreiten, indem sie sich in den verschiedenen Lebenssphären eigenthümlich aussprechen. Im irritablen Leben erhöht sie das Hautgefühl, der Puls wird stärker, voller, das Muskelsystem energischer, die Bewegungen freier; in der Sensibilität zeigt sich die Einwirkung durch gesteigerte Lebhaftigkeit der geistigen, und aller andern vom Einfluss des Cerebral- und Medullarsystemes abhängenden Operationen; endlich erfolgt in der vegetativen Sphäre lebhafterer Verflüssigungsprozess, welcher insbesondere durch verstärkte Secretion der drüsigen Gebilde der mukösen und äussern Haut bemerkbar wird; selbst bei länger fortgesetzter Verabreichung sehr kleiner Gaben ($\frac{1}{30}$ — $\frac{1}{15}$ G.) von arseniger Säure sollen die eben genannten, wohlthätigen Wirkungen nicht ausarten.
- b)* Als Gift. Schon bei etwas grösseren Gaben zeigen sich Störungen in der Digestion; z. B. Ekel, Erbrechen, Cardialgie, Kolik, Diarrhoe, selbst blutige Stühle. Von Angst und Unruhe gequält, klagt der Leidende über heftigen Durst, Trockenheit im Munde, fliegende Hitze, sehr grosse Mattigkeit. Der Puls wird beschleunigt, ungleich; es treten zuweilen auch nervöse Affektionen, besonders leichte, krampfhafte Zuckungen ein. Erst nach mehrstündiger Dauer — gewöhnlich 12—24 Stunden — sollen sich diese Phänomene allmählich,

und selbst dann noch ohne Nachtheil verlieren, wenn sie durch einigemal wiederholte Anwendung der arsenigen Säure hervorgerufen wurden.

Setzt man solche stärkere Gaben dennoch fort, so entsteht die **chronische Vergiftung** mit arseniger Säure (*Cachexia arsenicalis*), die sich folgender Weise charakterisirt: die Haut wird erdfahl und trocken, verliert ihre Lebensfülle, das Gesicht erscheint sehr bleich, mit blauen Ringen um die Augen, die Haare fallen leicht aus, die Füße werden ödematös, allmählich gesellt sich ein hektisches Fieber hinzu mit kleinem unordentlichen Pulse; die Verdauungs- und andere plastische Funktionen werden stets mehr gestört, Diarrhöe wechselt mit Verstopfung ab, und der Kranke wird von Kolik und Tenesmus gemartert.

Die Ergriffenheit der Athmungsorgane spricht sich durch trockenen Husten, durch Brustschmerzen aus; der Durst wird immer quälender, die Absonderung der Speichelorgane erhöht; die Bewegung erregt Schmerz in den Gelenken, die Geisteskräfte werden apathisch und stumpf. Die äussere Fläche des vertrockneten Körpers bedeckt sich mit hässlichen Hautgeschwüren, und partielle Lähmung, vorzüglich der untern Gliedmassen, treten zur genannten Qual hinzu.

Durch noch stärkere Gabe der arsenigen Säure entsteht die **akute Vergiftung** mit folgenden Symptomen, welche ungefähr eine Viertelstunde nach dem Verschlucken des Giftes beginnen:

Das Gesicht ist äusserst bleich, wie von Angst gefoltet, es erscheinen tiefe blaue Ringe um die Augen; blaue Lippen, höchste Kraftlosigkeit, unlösbarer Durst, heftiges Würgen, Brennen im Munde, Schlunde und Magen, ungestümes anhaltendes Erbrechen schleimiger, gelber oder grünlicher, bisweilen mit Blutstreifen durchzogener oder auch ganz blutiger

Stoffe, worin man oftmals noch Spuren des Giftes findet (*Devergie*), und mit Blut vermischte, äusserst übel riechende, vom Tenesmus begleitete Darmentleerungen; höchst gesteigerte, brennende, schneidende, reissende und zusammenschnürende, bei äusserer Berührung sich mehrende Schmerzen im Unterleib — die ausgesprochensten Zufälle einer bald in Brand übergehenden Magen- und Darmentzündung, meistens reichliche Harnabscheidung, bisweilen heftiger Blasenzwang (Strangurie, Ischurie, Hämaturie) Anschwellung der Genitalien; Priapismus, sehr kleinen, äusserst frequenten, spastisch zusammengezogenen, unregelmässigen und aussetzenden Puls; äussere Kälte bei innerer, verzehrender Hitze, Verzagtheit, höchste Unruhe mit bis zur Verzweiflung steigender Angst; Schluchzen, höchste Hinfälligkeit, Delirien, Alienation der Sinne, klanglose, veränderte Stimme bis zur gänzlichen Aphonie; Zuckungen, namentlich starkes Zittern und Krämpfe der Gliedmassen, häufige Ohnmachten, und endlich unter fortschreitender Erlahmung der sensiblen und irritablen Funktionen nach 5—10 Stunden der Tod.

Diese Wirkungen erzeugt die arsenige Säure, bei was immer für einer Einverleibungsart; am stärksten bei unmittelbarer Berührung mit dem Blute, z. B. durch Injektion in eine Vene; eben so heftig, wenn die Aufsaugung ins Blut geschah, z. B. bei Anwendung auf frische Wunden, Geschwüre, Ausschläge.

Die Folgen des Einathmens von Dämpfen arseniger Säure sind: Trockenheit der Mund- und Rachenhöhle, der Speiseröhre, heftiges Niesen, Brustbeklemmung, bis zur Todesangst gesteigert, Schluchzen, Erbrechen, Ohnmacht, Gliederzittern und Tod durch Lungenschwindsucht.

Man kennt auch Zufälle von Vergiftungen, durch die Anwendung auf die Schleimhaut der Nase, des

Mastdarms und der Vagina, ja selbst auf die unverletzte Haut.

Die unmittelbare Applikation auf die Nerven soll nach J ä g e r ohne Nachtheil seyn (??) —

Eigenthümlich sind die Vergiftungssymptome, wenn die arsenige Säure in grosser Menge als Lösung bei nüchternem Magen genommen wird, wobei sie ungemein rasch ins Blut übertritt, und nun durch fehlerhafte Mischungsveränderungen desselben und lähmende Einwirkung auf das Nervensystem tödtet, ohne dass wirkliche Verletzung des Magens und Darmkanals vorausgegangen wäre. In solchen Fällen zeigt sich als auffallendes Symptom unendliche Schwäche (*Christison*) gepaart mit äusserster Angst, Krampf und Kälte der Extremitäten, nebst andern Krampzufällen, Stumpfheit der geistigen Thätigkeit und Lähmung, bis nach einigen Stunden schon der Tod erfolgt.

In noch andern Fällen, wo das Gift entweder in geringer Menge genommen; durch reichliches Erbrechen grösstentheils ausgeleert, oder bei gefülltem Magen verschluckt wurde, treten gleichfalls die gastro-enteritischen Zufälle in den Hintergrund oder gehen indessen, wenn sie vorhanden sind, sehr rasch in das zweite oder nervöse Stadium über, in welchem sich vorzüglich die Paresis der Gliedmassen, Paraplegie, Epilepsie mit tetanischen Krämpfen und Schlafsucht bemerkbar machen. Auch bleibt leicht eine Empfindlichkeit in den Gedärmen zurück, welche durch Unvorsichtigkeit und unzweckmässige Behandlung den Tod zur Folge haben kann. Im Allgemeinen sollen alte Leute viel leichter als junge zu retten seyn, so wie man auch weiss, dass alte Thiere oft ohne alle Beschwerden solche Gaben von arseniger Säure vertragen, wodurch junge dieser Gattung schon getödtet würden. Bei äusserlicher Anwendung, z. B. auf die Haut, Wunden u. dgl. entstehen dieselben Wirkungen,

wie auf die Einverleibung in den Magen; besonders auf Geschwüre zeigt sich eine stark ätzende und tödtende Einwirkung, indem je nach Massgabe der Anwendung eine harte und lederartige Borke, mit rothlaufartiger Entzündung der Umgebung, entsteht.

Gegenmittel bei Vergiftung mit arseniger Säure.

Die früher gerühmten Gegengifte, z. B. Kohlenpulver (Bertrand), Kalkwasser (Navier) gärsäurehaltige Mittel (Chansaret), Schwefelwasserstoffwasser (Chevalier und Rayer), ferner die Lösungen von Schwefelalkalien (Navier) sind entweder nach der Erfahrung unwirksam oder, wie Regnault und Orfila diess von der Schwefelleber bewiesen, selbst nachtheilig, indem letztere durch beförderte Auflösung der arsenigen Säure die Vergiftungszufälle sogar vermehren.

Das zuverlässigste, selbst in sehr grosser Gabe unschädliche Antidot der arsenigen Säure ist die von Bunsen und Berthold empfohlene und bereits als wirksam durch vielseitige Versuche erprobte Eisenoxydhydratflüssigkeit.

Die Vortrefflichkeit dieses Gegenmittels erhellt aus folgenden Gründen:

1. Weil es jede Spur der im Magen und Darmkanal in der Auflösung befindlichen Säure als ganz unschädliches, arsenigsaures Eisenoxyd niederschlägt, und auch die fernere Auflösung der festen arsenigen Säure hindert.

2. Wirket es als roborirendes und adstringirendes Mittel insoferne zweckmässig, als dadurch die aufsaugende Thätigkeit der in diesen Theilen befindlichen Chylus- und Blutgefässe vermindert wird.

3. Uebt es noch nach stundenlanger Einwirkung des Giftes seine antidotische Eigenschaft ungeschwächt aus.

4. Herr Med. Dr. Flechner hatte in Schleglmühl nächst Glocknitz in Oesterreich Gelegenheit, die Wirksamkeit des Eisenoxydhydrats, als Gegenmittel bei chronischer Vergiftung durch arsenige Säure, an 5 Individuen vollkommen zu erproben.

Bereitung der Eisenoxydhydratflüssigkeit.

Man kocht die wässrige Lösung von reinem schwefelsauren Eisenoxydul, nachdem man demselben $\frac{1}{2}$ Atom Schwefelsäure zugesetzt hat, unter tropfenweisem Zufügen reiner, verdünnter Salpetersäure so lange, bis sich alles Oxydul in Oxyd umgestaltet, welches man dadurch erkennt, dass keine salpetrige Säure mehr entweicht. Nun setzt man überschüssiges Aetzammoniak zu, wäscht den erhaltenen Niederschlag vom Eisenoxydhydrat durch wiederholtes Decantiren sorgfältig aus, und bewahrt es, ohne zu filtriren, (wodurch der lockere Aggregationszustand vermindert würde) in der Form einer Emulsion als rothbraune, dickliche, trübe Flüssigkeit, in wohlverschlossenen, gläsernen Gefässen auf, die vor dem jedesmaligen Gebrauche wohl umgeschüttelt werden muss.

Vorzügliche Massregeln bei speciellen Anwendungen der Eisenoxydhydrat-Flüssigkeit.

1. Das Eisenoxydhydrat muss in solcher Menge gegeben werden, dass es zur Neutralisation der arsenigen Säure hinreicht (10—20 Theile des Antidot verwandeln 1 Theil arseniger Säure in basisch-arsenigsaures Eisenoxyd).

Da man die genommene Giftmenge nicht genau wissen kann, reiche man dem Kranken vorsichtshalber so viel vom Gegenmittel, als sein Zustand erlaubt; beträgt z. B. die Menge der verschluckten arsenigen Säure 4 Drachmen, — eine Quantität, die man wegen des meist eintretenden Erbrechens wohl selten zu bekämpfen haben dürfte — so würden einige Pfunde Wasser, mit Eisenoxydhydrat gemischt, demnach hinreichen, den Wirkungen des Giftes zu begegnen.

2. Die Anwendung einer möglichst grossen Quantität Antidots ist besonders dann nöthig, wenn der Magen oder Darm solche Stoffe enthält, die zum Eisenoxyd nähere Verwandtschaft besitzen, als die arsenige Säure, nämlich Gerbestoff nach dem Genuss von holländischem Thee, von unreifen Früchten, von manchem adstringirenden Arzneimittel, von Eichen-, Weidenrinde, Catechu u. s. w., oder auch Schwefelwasserstoffgas, z. B. nach dem Genusse von Eyern.

3. Erbricht der Kranke das Gegenmittel, so reicht man das Antidot in kleineren Mengen wieder nach; folgt kein Erbrechen, so lässt man ihn vom Gegenmittel so lange nehmen, bis der Magen dasselbe in Verbindung mit dem Gifte als arsenigsaures Eisenoxyd in den Darmkanal nach unten entleert.

4. Sind Gift und Gegengift weiter in den Darmkanal vorgedrungen, so fährt man mit der Verabreichung kleiner Gaben des Antidots desshalb fort, weil, falls die Vergiftung durch feste arsenige Säure geschah, einzelne Theilchen derselben noch ungelöst zurückgeblieben seyn können. Zugleich bringt man das Antidot im Klystierform bei, um auch das im Darmkanal vorhandene und noch nicht aufgesaugte Gift zu neutralisiren. In Folge der Klystiere, und wegen der bis zur Anwendung des Gegengiftes statt gehabten etwaigen Wirkung der arsenigen Säure auf die Darm-

wände, tritt allmähliche Entleerung nach unten ein, welche im ausbleibenden Falle durch fortgesetzte Klystiere erzwungen werden müsste. Selten wird es nöthig seyn, dem Gegenmittel abführende Stoffe zuzusetzen, am wenigsten würde unter andern Ricinusöhl dazu taugen, welches die Wirkung des Antidots nur beeinträchtigen könnte; eher wäre eines der abführenden Neutralsalze, nämlich schwefelsaures Natron zu empfehlen.

5. Am zweckmässigsten reicht man das Eisenoxydhydrat im Wasser suspendirt.

6. Wird dasselbe in so heissem Zustande, als es der Kranke verträgt, verabfolgt, indem dadurch die Reaction nicht nur schneller, sondern auch durch geringere Mengen des Gegenmittels erfolgt. Anderweitige Zusätze zu letzterem sind im Allgemeinen unnöthig, wenigstens dann, wenn die Vergiftung mit der Lösung geschah; wurde aber arsenige Säure in Pulverform, oder in kleinern oder grössern Stücken verschluckt, so ist es nöthig, das Gegenmittel bis zur schwach alkalischen Reaction mit Aetzammoniak zu versetzen, wodurch die Auflöslichkeit der festen arsenigen Säure erhöht, und somit eine raschere Verbindung derselben mit dem Eisenoxyd möglich wird. Da das Ammoniak nicht in die Zusammensetzung des entstehenden Salzes eingeht, sondern nur eine neue, vermittelnde Rolle spielt — so darf man es keineswegs in grössern Gaben anwenden, als in welchen man dieses Mittel auch sonst anwendet (10—20 Tropfen dürften hinreichen).

7. Wiewohl es jedesmal sogleich ohne vorausgeschicktes Brechmittel angewendet werden kann, da dieses sowohl als das künstliche Abführen dadurch überflüssig geworden; so ist doch ein gelindes Erbrechen in folgenden Fällen angezeigt:

a) Wenn die Menge des genommenen Giftes sehr bedeutend war, und desshalb eine zu

grosse Menge Gegengift angewendet werden müsste, oder

- b) Wenn man zugleich gärbestoffige Substanzen, z. B. nach dem Genuss des braunen oder grünen Thees u. s. w. oder Schwefelwasserstoffgas z. B. nach genommenem Schwefel, nach dem Genuss von Eyern u. dgl. im Magen oder Darmkanal vermuthen muss.

Diese Körper haben nämlich eine nähere Verwandtschaft zum Eisenoxyd, und vermindern, sich mit einem Theile des Gegengiftes verbindend, die sonstens genügende Wirkung desselben auf die arsenige Säure. Einem solchen Uebelstande ist aber dadurch leichter abzuhelpen, dass man das Gegengift in gesteigerten Dosen gibt. Endlich

- c) Wenn dem Genusse des Giftes eine sehr starke Ueberfüllung des Magens mit Speisen vorausging, und der Magen nur wenig von dem Gegengifte zu fassen vermag.

8. Sollte das Eisenoxydhydrat nicht gleich bei der Hand seyn, so ist Entfernung des im Magen befindlichen Giftes entweder durch mechanisches Reizen des Schlundes, durch Brechweinstein oder durch Zinkvitriol zu empfehlen, hierauf aber kaltes Wasser allen übrigen Verdünnungsmitteln (wie Honig und Zuckerwasser, Eiweiss, laue Fleischbrühe, Milch, schleimige Abkochungen) aus dem Grunde vorzuziehen, weil solches wegen der niedrigen Temperatur die Auflösung des Giftes verzögert.

Wenn dieses kalte Wasser auch nach und nach die Temperatur des Magens annimmt, so ist es doch jedesfalls zweckdienlicher als irgend ein schon warm in den Körper gebrachtes Getränk; besonders wenn man nur beabsichtigt, bis zur Herbeischaffung des Gegengiftes die Wirkung des Giftes möglichst aufzuhalten. Die übrige Behandlung richtet sich nach dem

Krankheitszustände, in wiefern er sich entweder als Entzündung des Nahrungskanals oder als nervöse Affection anstellt; daher im 1. Falle antiphlogistische, im 2. Falle analeptische nervenerregende und antispastische Mittel angezeigt sind, worunter besonders das Opium in kleinen Gaben entweder in Substanz oder in Tinktur von J ä g e r empfohlen wird.

In Fällen äusserlicher Vergiftung mit arseniger Säure entfernt man dieselbe möglichst schnell von der Applicationsstelle, auf welche man hierauf das Eisenoxydhydrat anwenden kann; und zwar, wenn das Gift in Salbenform beigebracht war, applicirt man das Gegengift in Verbindung mit einem Seifenliniment und mit Ätzaammoniak.

Wegen der Vortrefflichkeit des genannten Gegenmittels hat das Ministerium der geistlichen Unterrichts- und Medicinalangelegenheiten in Berlin durch Circularverfügungen vom 25. Juni 1838 und 29. Juli angeordnet, dass das Eisenoxydhydrat in allen Apotheken des Königreichs Preussen stets vorräthig gehalten, und nach der gleich näher anzugebenden Bereitungsart erzeugt werde (E r d m a n n S. 554 et 555).

Aemtliche Vorschrift zur Bereitung und Anwendung des Eisenoxydhydrats als Gegengift des weissen Arseniks.

Man nehme 4 Unzen *liquor ferri muriatici oxydati* der *Pharmacop. bor.* von 1,500 spez. Gewichte, verdünne denselben mit 24 Theilen, also mit 96 Unzen destillirten Wassers, und fälle daraus das Eisenoxyd mit so viel Aetzammoniakflüssigkeit, als erfordert wird, wozu $7\frac{1}{2}$ Unzen *liquor ammonii caust.* der *Pharmacop. bor.* vollkommen ausreichen. Der erhaltene Niederschlag von Eisenoxydhydrat, welcher nach dem voll-

ständigsten Auswaschen mit destillirtem Wasser *circa* 12 Unzen beträgt, und einer reichlichen Unze trockenen Eisenoxyds entspricht, werden in ein tarirtes Glas mit weiter Mündung gebracht, und so viel destillirtes Wasser zugesetzt, dass das Ganze 1 Pfund oder 16 Unzen beträgt. In dieser Form werde das Präparat in einem wohlverschlossenen Gefässe aufbewahrt, und jedesmal vor der Verabreichung wohl durcheinander geschüttelt.

Dieses Medicament wird unter dem Namen: „*liquor ferri oxydati hydratici*“ vorrätzig gehalten und verschrieben.

Seine Gebrauchsweise

ist folgende: Sobald die Arsenvergiftung entdeckt wird, gibt man dem Kranken von dem wohlumgeschüttelten Medikamente, nach Massgabe des Alters, Kindern 1, Erwachsenen 2 Esslöffel voll; und fährt mit dessen Anwendung, so lange die Zufälle der Vergiftung dauern, alle halbe Stunden fort. Je schneller diess nach der statt gehabten Vergiftung geschehen kann, desto sicherer wird die Wirkung erfolgen. Zu bemerken ist hierbei, dass, so wirksam sich das *ferrum oxydatum* in den Fällen zeigt, wo die Vergiftung blos mit freier arseniger oder freier Arsensäure (also auch mit dem weissen Arsenik) statt gefunden hat, derselbe doch ohne Erfolg angewendet wird, wenn die eine oder die andere dieser Säuren an eine Basis gebunden war; namentlich, wenn das Gift arsenigsaures Kali (Fowler's Solution), oder saures, arsensaures Kali (das in der Technik so häufig angewendete Maquers arsenikalisches Doppelsalz) war. In solchen Fällen müsste das Eisenoxyd als *liquor ferri oxydati acetici* angewendet werden, den man erhält, wenn zu dem aus 4 Theilen salzsaurer Eisenoxydauflösung nach

der oben angegebenen Verordnung erhaltenen hydratischen Eisenoxyde 3 Theile Essigsäure von 1,06 und dann so viel Wasser, dass das Ganze 16 Theile beträgt, zugesetzt werden.

Diese Flüssigkeit, eine Auflösung von essigsau-rem Eisenoxyd mit etwas vorwaltendem Oxyde, praecipitirt die Arsensäure und die arsenige Säure aus jeder Auflösung, sie mögen frei oder in Verbindung mit Basen darin enthalten seyn, und zwar reicht 1 Unze davon hin, um 4 Unzen der Fowler'schen Solution gänzlich zu zerlegen. Je verdünnter mit Wasser, desto schneller ist die Wirkung dieses Mittels.

Leichenbefund durch arsenige Säure Vergifteter.

Die Erscheinungen sind je nach dem Verlaufe der Vergiftungen verschieden:

Fand der Tod in Folge der Einwirkung einer grösseren Menge arseniger Säure — namentlich durch die Lösung derselben — sehr rasch statt, so findet man bei der Sektion durchaus keine materiellen Störungen, weder im Nahrungskanale, noch in den andern Eingeweiden. In Fällen hingegen, wo der Tod erst nach 2—3 Tagen erfolgte, findet man die innere Fläche des Schlundes und der Speiseröhre, so wie auch den Magen mehr minder geröthet, meistens excoriirt, deutlich entzündet, mit hell- oder dunkelrothen Flecken, welche zuweilen ins Bräunliche oder Schwarze fallen, oft auch tief in die Magensubstanz dringende Geschwüre. Diese Abnormitäten des Magens erscheinen häufiger in der Gegend des Pylorus, als in der des Magenmundes. Die Flecken sind als wahre, durch Blutergiessung und Infiltration in den Zwischenräumen des Zellgewebes entstandene Ecchymosen zu betrachten. (Zum Unter-

schiede von den durch passive Congestion und Blutstockung kurz vor dem Tode entstehenden Ecchymosen). Die Magen Gefässe zeigen sich sehr aufgetrieben, vom Blute strotzend; die innere Magen haut im Zustande der Auflockerung und Erweichung, in manchen Fällen aber widernatürlich verdickt, oder endlich vorzüglich in der Magenmundgegend in starke Falten zusammengezogen oder in Runzeln zusammengeschrumpft. Die Magen wände sind mit einer oft bedeutenden Menge zähen, geronnenen, fest klebenden, zuweilen röthlichen Schleimes, so wie mit Lymph-Exsudaten bedeckt; manchmal findet man auch beträchtliche Blutinfiltrationen zwischen der Schleim- und Muskelhaut, nur selten wirklichen Brand, öfter aber kleinere und grössere Perforationen der Magen häute.

In den Falten des Magens (häufig auch im Zwölffingerdarme und im Wurmfortsatze des Blinddarmes) findet man in solchen Fällen häufig arsenige Säure in Gestalt kleiner, weisser, härlicher Körnchen, bisweilen auch als pulverige Substanz. — Auch der Dünn darm ist — obwohl minder intensiv — geröthet, entzündet und excoriirt, ja bei Einwirkung sehr starker Gaben, oder bei längerer Einwirkung selbst minder grosser Dosen auch Entzündungen des Bauchfelles, der Leber und Harnblase häufig wahrnehmbar. (Orfila fand jedesmal auf den *trabeculis carnis* des Herzens kleine, in die Fleischsubstanz desselben eindringende, kirschrothe Flecken.)

Das Blut dunkel gefärbt und unvollkommen geronnen.

Im Nervensysteme keine Abweichungen.

Die äussere Haut bläulich gefärbt, an verschiedenen Stellen mit grossen, lividen Flecken besäet. Die Leichen sollen der Einwirkung der Fäulniss auffallend lange widerstehen.

Bei der äusserlichen Einwirkung der

arsenigen Säure auf die Haut des Kopfes, der Nase, des Mastdarmes, auf Geschwüre u. dgl. zeigt sich ebenfalls veränderte Mischung und Struktur, indem man nach Verschiedenheit des Organs Röthe, Geschwulst, Excoriation, Suggilation, Brand u. s. f. bemerkt.

Ausmittlung der Gegenwart arseniger Säure.

Da die Nachweisung und Ausmittlung des Arsens und seiner Verbindungen in den verschiedenartigsten Mischungen für die gerichtliche Medizin ein Problem von höchster Wichtigkeit ist, insofern von der Aeusserung des Chemikers die gerichtliche Entscheidung über Freiheit und Leben eines Menschen, ja ganzer Familien — abhängt, so wird dabei die grösste Gewissenhaftigkeit, Besonnenheit und Geschicklichkeit des Chemikers unumgänglich vorausgesetzt.

Ausser der genauen Kenntniss aller wahrzunehmenden Operationen muss man vorerst von der chemischen Reinheit der als Reagentien anzuwendenden Stoffe vollkommen überzeugt seyn.

Im Allgemeinen kann man folgenden Gang beobachten:

1. Man untersucht vor allem andern die Wohnung des Vergifteten genau, indem sich zuweilen in seiner Nähe noch Ueberreste des Giftes, oder eine verdächtige Speise, ein solches Getränk oder eine verdächtige Arznei vorfinden lassen, welche Stoffe in einem mit Nr. 1. bezeichneten Gefässe wohl verschlossen und aufbewahrt werden.

2. Fand Erbrechen statt, so müssen die dadurch entleerten Flüssigkeiten, falls sie auf dem Boden befindlich sind, mittelst Badschwamm oder reiner Leinwandlappen oder Tüchern aufgesammelt, und in einem

eigenen, mit der Zahl 2 bezeichneten Gefässe bewahrt werden.

3. Auch die durch Stuhlgänge erfolgten Entleerungen kann man in einem eigenen Gefässe zur Untersuchung aufbewahren, welches man mit der Zahl 3 bemerkt.

4. Hat man eine Leiche zur Untersuchung, so trachte man die arsenige Säure, wo möglich, in Substanz zu erhalten, zu welchem Zwecke man die Bauchhöhle eröffnet, die Speiseröhre an ihrem Uebergangspunkte in den Magen und die Gedärme am untern Ende des Zwölffingerdarmes unterbindet, den Magen sammt dem Duodenum hierauf, ohne etwas von dem Inhalte zu verschütten, herausnimmt, auf einer reinen Schale eröffnet, mittelst eines beinernen Löffels genau den Inhalt, so wie die innere Magenhaut an den dunkelgerötheten Stellen durchsucht.

Man untersuche mit Hilfe einer Loupe, ob sich nicht in den Schleimhautfalten Klümpchen von arseniger Säure (durch ihre Consistenz von vegetabilischen Giften oder von Fettklümpchen unterscheidbar) finden, welche man mittelst einer Pincette entferne, und in ein eigenes, gläsernes Gefäss gebe, welches mit der Zahl 4 bezeichnet und versiegelt wird.

5. Der übrige Inhalt des Magens oder der Gedärme, vorzüglich, wenn letztere entzündet sind, werde in ein, mit der Zahl 5 bezeichnetes Gefäss gegeben.

Nach Angabe mehrerer Chemiker übergiesst man die zu untersuchenden Substanzen oder den Mageninhalt in einem Glasgefässe (wozu sich sogenannte Zuckergläser sehr gut eignen), mit der doppelten Menge destillirten Wassers, und gibt hierauf dem Gefässe langsam eine drehende Bewegung. Die arsenige Säure setzt sich ihres grössern spezifischen Gewichtes halber leicht zu Boden, und man kann schon von Aussen her bemer-

ken, ob sich weisse Körnchen oder ein feines Pulver abgelagert haben.

Das destillirte Wasser, welches so zum Abschleimen diene, wird ebenfalls in einem eigenen, mit der Zahl 6 versehenen Gefässe aufbewahrt.

7. Auch der Magen und Zwölffingerdarm werden — vorzüglich wenn die im Magen vorgefundenen Substanzen unbedeutend waren — in einem eigenen Gefässe, mit der Bezeichnung 7, versiegelt aufbewahrt.

8. In neuerer Zeit hat Orfila empfohlen, den ganzen Leichnam, und nicht allein den Magen und Zwölffingerdarm einer Untersuchung zu unterziehen, in welchem man oft in solchen Fällen, wo sehr grosse Mengen von Gift beigebracht worden waren, kaum Spuren davon nachweisen kann, indem es entweder durch den Stuhl oder durch Erbrechen entleert, oder von den übrigen Organen aufgenommen wurde. Man vernachlässige auch die Untersuchung des Darmkanals und anderer Organe nicht, insofern deren Beschaffenheit manches Licht auf den Gang der Untersuchung werfen kann.

9. War die Leiche bereits beerdigt, und etwa ein längerer Zeitraum seitdem verflossen, so nehme man von der Erde, welche den Sarg zunächst berührend umgab, sobald er durch Fäulniss oder andere Zufälle eröffnet war, etwa 20—30 Pfunde; — ausserdem eine gleiche Menge Erde, welche wohl in der Nähe des Sarges, aber nicht unmittelbar mit ihm in Berührung stand.

Zu diesem Behufe dient vorzüglich eine Schichte, welche 2—3 Schuh über dem Sarge gelegen.

Die Vergiftung kann geschehen seyn: durch pulverförmige arsenige Säure, welche den Speisen beigemischt war, welche Fälle die häufigsten sind; oder durch eine Auflösung von arseniger

Säure, welche jedoch häufig auch wegen der Schwerlöslichkeit des Giftes noch eine grössere oder geringere Menge davon in Pulverform beigemischt enthalten kann.

I. Bei Anwendung des pulverförmigen Giftes ist die Untersuchung leichter, indem es dann stets gelingt, in den Ueberresten der genossenen Substanz oder in den Entleerungen des Vergifteten, oder im Inhalte des Magens, der Eingeweide, oder in den Falten des Magens Theile der pulverigen Substanz zu finden.

Wenn es gelungen ist, auch nur ein Körnchen arseniger Säure zu entdecken, welches man kaum mit der Spitze einer feinen Nadel aufzuheben vermag, so lässt sich damit ihre Gegenwart schon deutlich beweisen, indem die Reducirbarkeit der arsenigen Säure zu Arsen, und die Flüchtigkeit des letztern charakteristische Kennzeichen darbieten.

Sein eigenthümlicher knoblauchartiger Geruch beim Verbrennen, sein schwarzes metallischer Glanz (Metallspiegel) unterscheidet das Arsen so auffallend von jedem andern Körper, dass alle andern Reactionen auf die gefundenen, weissen Körnchen überflüssig erscheinen, wenn es gelingt, aus denselben einen Körper mit den genannten Eigenschaften darzustellen.

Zu diesem Behufe wurden verschiedene Reductionsmethoden vorgeschlagen, um so mehr, als in neuerer Zeit einzig die Gegenwart des Metallspiegels als vollgültiger Beweis für Arsen angesehen wird.

A. Man mengt die für arsenige Säure gehaltenen Körnchen mit Soda, und behandelt das Gemenge auf Kohle durch die innere Löthrohrflamme. Der knoblauchartige Geruch, durch welchen selbst die geringste Menge von Arsen sich verräth, ent-

wickelt sich während des Blasens, und dauert ziemlich lange. Unterliess man das Mengen mit Soda, so verflüchtigt sich gewöhnlich die arsenige Säure so schnell, dass sie nicht reducirt wird, und der Geruch kann dann nicht deutlich bemerkt werden.

B. Um die Gegenwart selbst der kleinsten Menge arseniger Säure darzuthun, verfährt man auf folgende Art:

Eine 3 Zoll lange, 3 Linien weite Glasröhre von starkem, schwer schmelzbarem Glase wird an einem Ende zu einer $\frac{1}{2}$ Zoll langen verschlossenen Spitze ausgezogen, deren innerer Durchmesser im geringsten Falle $\frac{1}{2}$ Linie betragen muss.

Den für arsenige Säure gehaltenen Körper, dessen Gewicht selbst weniger als ein Milligramm betragen kann, bringt man an das verschlossene Ende der Spitze, und legt davor einen Splitter Löthrohrkohle von $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{4}$ Zoll Länge. Nun erhitzt man die Glasröhre vorsichtig an der Stelle, wo der Kohlensplitter liegt, über einer kleinen Weingeistflamme. Erst wenn dieser glüht, bringt man jenen Theil der Spitze in die Flamme, wo die arsenige Säure liegt, so dass die Dämpfe derselben beim Verflüchtigen über die glühende Kohle streichen. — Es erfolgt vollkommene Reduction, und es bildet sich an dem kalten Theile der Glasröhre, der vor dem Kohlensplitter liegt, ein schwarzer, metallischglänzender Spiegel von Arsen. War die Menge der arsenichten Säure sehr gering, so erhält man an der genannten Stelle nur einen schwarzen Anflug, durch dessen Erhitzen mit der Löthrohrflamme man aber leicht einen schmalen Ring von metallischem Arsen zusammentreiben kann.

Jedenfalls schneidet man nun die hinter dem

Metallspiegel liegende Spitze ab, um sich durch flüchtiges Erhitzen der belegten Stelle über der Spiritusflamme zu überzeugen, ob der erhaltene Spiegel wirklich aus Arsen bestand, in welchem Falle sich **K n o b l a u c h g e r u c h** entwickelt. (Vorsichtiger muss man zu Werke gehen, wenn man statt Kohlensplitter grobes Kohlenpulver anwendet.)

C. Die Reduction der arsenigten Säuren durch Wasserstoffgas wird im Folgenden ausführlich abgehandelt werden (**Marsh'scher Apparat**).

II. Wenn entweder keine pulverige arsenichte Säure aufgefunden werden konnte, wo man also vermuthet, dass die Vergiftung durch eine Lösung derselben geschehen sey, untersucht man die ganze Menge der aufbewahrten Stoffe auf folgende Weise:

Man schneidet die feste organische Substanz, z. B. den ganzen Magen und Zwölffingerdarm des Vergifteten in kleine Stücke, rühre sie sammt den übrigen etwa durch Erbrechen abgegangenen Stoffen mit hinreichender Menge destillirten Wassers an, und koche das ganze Gemenge in einer im Sandbade befindlichen Porzellanschale, nachdem man, je nach der Menge der zu bearbeitenden Substanz, 2 — 4 Drachmen reines Kali zusetzte.

War arsenige Säure vorhanden, — ob in den Falten des Magens versteckt, oder als zu feines Pulver der Aufsuchung entgangen, — so verbindet sie sich mit dem Kali, welches auch einen grossen Theil der organischen Substanz mit auflöst, so, dass die Flüssigkeit gewöhnlich dunkelbraun oder schleimig erscheint.

Setzt man nun so viel reine Salzsäure allmählich hinzu, dass die Flüssigkeit stark sauer reagirt, so gerinnen die meisten aufgelösten organischen Stoffe, indem sie theils auf der Oberfläche als

eine Schichte schwimmen, theils als Flocken zu Boden fallen, und mittelst Abseihen und Filtriren durch Leinwand bei Anwendung eines gewissen Druckes mechanisch entfernt werden können. Der Rückstand wird hierauf mehrmahls mit wenig Wasser vertheilt, zum 2. und 3. Male ausgepresst, alle Flüssigkeiten zusammengeschüttet und durch Papier filtrirt.

Nach dem Zusatze der Salzsäure und noch mehr nach dem Filtriren färbt sich die Flüssigkeit. — Man kann nach dem Zusatz der Salzsäure zwar aufkochen, darf aber nicht abdampfen oder concentriren, weil sich schon mit den Wasser- und Säuredämpfen Arsenchlorid verflüchtigen würde. In der filtrirten Flüssigkeit ist alles zugegen gewesene Arsen nun als arsenige Säure oder als Arsensäure vorhanden, welche man entweder nach Marsh durch Schwefelwasserstoffgas, oder nach der von Valentin Rose, oder der von Berzelius angegebenen Methode nachweisen kann. (Obiges Verfahren wurde zuerst von Valentin Rose angewendet, jedoch mit dem Unterschiede, dass er statt Salzsäure Salpetersäure nahm, der filtrirten sauren Flüssigkeit so viel kohlensaures Kali zusetzte, dass sie noch eine schwachsaure Reaction auf Lackmuspapier behält, hierauf durch einige Minuten kochte, um die Kohlensäure auszutreiben.)

Zur klaren schwachsauren Flüssigkeit setzt man nun Kalkwasser im Ueberschusse zu, und kann durch kurze Zeit kochen. Unter allen Umständen entsteht hier ein Niederschlag, der bei Gegenwart von arseniger Säure aus arsenigsaurem Kalk besteht, und ausserdem gewöhnlich noch phosphorsauren Kalk und eine sehr kleine Menge organischer Materie enthält; (bisweilen enthält er auch arsensauren Kalk). Der Niederschlag wird auf einem kleinen Filter gesammelt, ausgesüsst und scharf getrocknet, mit seinem doppelten Volumen frisch ausgeglühten Kohlenpul-

vers (nebst etwas Borsäure, welche nicht nur die Schnelligkeit, sondern auch die Vollständigkeit der Reduction befördert) gemengt und in eine, je nach der Menge engere oder weitere Glasröhre gebracht, und bis zum Weichwerden der Röhre geglüht. Die im Gemenge enthaltenen Oxydationsstufen des Arsens werden durch die Kohle reducirt, und das Arsen setzt sich ausserhalb des glühenden Theils der Röhre als Metallspiegel ab.

Da die Reduction erst beim Beginnen des Glühens erfolgt, und von diesem Zeitpunkte die Kalksalze ihr Wasser abgeben, was sich im Innern der Röhre verdichten, und durch das Herabfliessen auf den heissen Theil das Springen derselben verursachen kann, so ist es gut, im Anfange des Erhitzens einen dünnen Glasstab, mit Löschpapier umhüllt, einzuführen, und damit alle Feuchtigkeit wegzunehmen. Diesen Nachtheil vermeidet man ganz, wenn man nach Strohmeyers Vorschlag den arsenigsauren Kalk vor der Reduction nicht mit Kohlenpulver, sondern mit klee saurem Kalk mengt.

Beim Kochen thierischer Stoffe mit Aetzkali wird meistens eine gewisse Menge Ammoniak gebildet, welches sich in der Flüssigkeit löst, und bei Zusatz der Salzsäure Salmiak bildet, der die Fällung der arsen sauren Kalksalze verhindert. Aus diesem Grunde ist es zweckmässiger, die Salzsäurehaltige saure Flüssigkeit anstatt mit Kalkwasser mit Schwefelwasserstoff zu behandeln, welchen man gasförmig und so lange durchleitet, bis vollständige Sättigung erfolgt.

War arsenige Säure vorhanden, so entsteht Arsensulfid von citrongelber Farbe, welches sich bei gelinder Erwärmung schnell und leicht, bei gewöhnlicher Temperatur aber und ruhigem Stehen erst nach 12—24 Stunden vollkommen absetzt.

Wenn die Flüssigkeit den Geruch nach Hydrothionsäure ziemlich verloren hat, filtrirt man das Schwefelarsen auf einem möglichst kleinen Filtrum davon ab, süsst es aus, löst einen Theil davon in Aetzkalilauge, oder übergiesst es auf dem Filter mit Kalilauge, worin es sich leicht und schnell auflöst. (Fischer schlägt statt Aetzkali Ammoniak vor.) Der kochenden alkalischen Auflösung setzt man nun so lange gelöstes salpetersaures Silberoxyd zu, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf Zusatz von Essigsäure klar bleibt, und kein gelber Niederschlag mehr fällt.

In der Auflösung muss stets freies Alkali vorwalten. In diesem Falle fällt Schwefelsilber schwarz, und alles Arsen bleibt als Arsensäure in der alkalischen Flüssigkeit. — Man setzt derselben, ohne sie vom Niederschlag zu trennen, Salzsäure zu, so dass sie merklich vorwaltet, filtrirt sie hierauf vom Schwefel- und Chlorsilber ab, dampft sie zur Trockene ein, glüht den Rückstand schwach, mengt ihn mit Kohlenpulver und glüht das Gemenge in einer passenden Glasröhre, worin durch die Kohle die Arsensäure reducirt wird, und Arsen sich metallisch sublimirt. Bequemer übrigens und wegen der verminderten Masse der arsenhaltigen Materie ist es auch besser, wenn man die Flüssigkeit, nachdem sie mit Salzsäure etwas übersättigt worden, aufkocht, die Arsensäure mit Kalkwasser niederschlägt, und diesen Niederschlag allein der Reduction aussetzt; also damit das Verfahren von Valentin Rose befolgt. Statt des Zusatzes von salpetersaurem Silber zur alkalischen Auflösung des Arsensulfids kann man mit gleicher Sicherheit essigsaures Bleioxyd anwenden. Das Kali behält in diesem Falle Bleioxyd neben arseniger Säure aufgelöst; sie wird geradezu, ohne sie von Schwefelblei zu trennen, mit überflüssiger Schwefelsäure versetzt, in diese Lösung ein Zinkstreifen gelegt, das sich entwickelnde Gas durch eine schwach

glühende bei kleinen Mengen möglichst enge Glasröhre geleitet, und wie bei der Entdeckung des Arsens durch Arsenwasserstoffbildung verfahren. Diese Methode ist so ausgezeichnet scharf, dass ein halb Milligramm des Arsensulfides hinreicht, um die unzweideutigsten Kennzeichen von der Anwesenheit des Arsens durch die Bildung des Metallspiegels in der glühenden Glasröhre hervorzubringen.

Die letztere Methode, nämlich die Fällung der arsenhaltigen Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas hat neben ihrer grossen Einfachheit den Vortheil, dass keine Art von Beimischung, weder organischer noch anderer Materien, die Reaction hindert, vorausgesetzt, dass die zu fällende Flüssigkeit einen Ueberschuss von Salzsäure enthält.

Anstatt das Arsen des Arsensulfids durch den Sauerstoff des salpetersauren Silberoxyds in Arsensäure zu verwandeln, kann man es auch in einigen Tropfen Kalilauge lösen, oder von dem Filter durch Uebergiessen mit Kalilauge hinwegnehmen, der Lauge etwas Salpeter hinzusetzen, zur Trockene abdampfen, und den Rückstand in einer Porzellanschale bei schwacher Glühhitze schmelzen. Der Salpeter zerstört beim Schmelzen alle anhängenden organischen Materien, und das Kali hindert die Wiederauflösung anderer beigemischten Metalloxyde, so, dass beim Uebergiessen der geschmolzenen Masse mit Wasser die Auflösung nichts weiter enthält, als arsensaures, salpetersaures, schwefelsaures und freies Kali.

Man verfährt damit ganz nach der Methode von Val. Rose.

Berzelius's Methode weicht von der so eben beschriebenen darin ab, dass er das Arsen aus dem mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlag direct reducirt. Zu diesem Zweck wird der Niederschlag, nachdem er wohl ausgewaschen ist, im feuchten Zu-

stande mit gepulvertem, geglühten, kohlensauren Natron zu einem Teige gemengt, derselbe in eine 3 Linien weite, an beiden Enden offene, an einem Ende aber zu einer Spitze ausgezogene Röhre gebracht; diese Röhre steht in Verbindung mit einem Apparat, aus dem sich reines Wasserstoffgas entbindet.

Man erhitzt zuerst in dem Gasstrome die feuchte Masse gelinde, und wenn alles Wasser entfernt ist, so stark, dass sie schmilzt.

Sogleich, nachdem sie glühend geworden, sieht man Arsen an dem kältern Theile der Röhre zunächst oder in der Spitze selbst als schwarzen, metallischen Ring sich anlegen.

Um das feuchte Gemenge des Schwefelniederschlages in die Röhre hineinzubringen, streicht es Berzelius auf einen Glassplitter oder ein dünnes Röhrchen, was er in die Reductionsröhre hineinschiebt.

Auf dasselbe Prinzip gründet sich auch folgende Reductionsmethode:

Eine Glasröhre wird in eine nicht zu enge verschlossene Spitze ausgezogen, in diese Spitze bringt man das getrocknete Arsensulfid, und auf dasselbe eine lockere Schichte von einem gut ausgeglühten Gemenge von Aezkalk mit Kohle. —

Man erhitzt nun zuerst den Theil der Röhre, wo das Gemenge liegt, zum Glühen, und bringt alsdann die Spitze in die Flamme, in der Art, dass das Arsensulfid in Dampfgestalt über den glühenden Kalk streichen muss, so legt sich an der andern Stelle das reducirte Arsen an. —

Man kann auch mit demselben Vortheil nach Valentin Rose das Schwefelarsen mit oxalsaurem Kalk, und noch besser, mit einem Gemenge aus oxalsaurem Kalk mit etwas kohlensaurem Ammoniak in einer an dem einen Ende verschlossenen engen Glasröhre glühen.

Die letzten Methoden sind nicht ganz befriedigend, indem ein Theil des Arsensulfids in dem Rückstande bleibt, und ein anderer meistens unreducirt durch den glühenden Kalk hindurch geht; lassen sich übrigens dennoch in den meisten Fällen mit hinreichender Sicherheit in Anwendung bringen.

Aus Flüssigkeiten, die anstatt arseniger Säure Arsensäure enthalten, erhält man mit Schwefelwasserstoff nur mit Schwierigkeit einen Niederschlag von Arsenpersulfid; — Es ist in diesem Falle bequemer, die freie Säure mit Aetzkali zu neutralisiren, etwas Kali im Ueberschuss zuzusetzen, und erst dann so lange Schwefelwasserstoffgas durchzuleiten, bis dieses nicht mehr absorbirt wird.

In diesem Falle entsteht Arsenpersulfid-Schwefelkalium, was aufgelöst bleibt. Man vermischt es alsdann mit überschüssiger Salzsäure, wodurch diese Verbindung zerlegt, und alles Arsensulfid niederschlagen wird.

Mit diesem Niederschlag verfährt man ganz wie bei der Reduction des Arsensulfids.

Besondere Ausmittlungsmethode des Arsens in verschiedenen Organen nach Orfila's neuesten Forschungen.

Da die arsenige Säure, wie schon oben erwähnt wurde, auch bei acuter Vergiftung in die zweiten Wege aufgenommen werden kann, bei chronischer Intoxication aber desto gewisser assimilirt werden muss — lässt sich selbe nach Orfila dann natürlich nicht mehr im Nahrungskanale, sondern im Blute, in der Leber, in den Lungen nachweisen.

Zu diesem Behufe schlägt Orfila vor, die organische Substanz zu trocknen, zu zerreiben und, mit Salpeter vermengt, zu verpuffen. Das Product der

Verpuffung wird dann mit Schwefelsäure und hierauf mit Alkohol behandelt, worin sich die Arsensäure löst.

Ein schnelleres Verfahren rührt ebenfalls von Orfila her:

Die organischen Gebilde werden getrocknet, allmählich mit vollkommener, reiner, concentrirter Salpetersäure versetzt, bei hoher Temperatur erhitzt, um die organische Substanz zu verkohlen (ohne dass sich ein brenzlicher Geruch entwickelt), was bei 15—20 Male geschieht; die Masse hierauf mit kaltem Wasser ausgezogen, und die filtrirte Flüssigkeit nach Marsh's Methode (welche später zur genauen Sprache kömmt) behandelt.

Da die Gegenwart der arsenigen Säure in organischen Gemengen viel schwieriger darzuthun ist, als im freien Zustande, so sind verschiedene Verfahrensarten dazu vorgeschlagen worden:

Orfila hat empfohlen, wenn in einer Flüssigkeit nebst arseniger Säure Mehl oder Eyweiss zugegen ist, bis zum Trocknen abzudampfen, und den Rückstand mit destillirtem Wasser auszuziehen; das Filtrat enthält dann arsenige Säure, welche durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden kann. Ein einfaches Mittel, die arsenige Säure, wenn sie in Brot oder Mehl enthalten ist, auszuschneiden, besteht darin, das Mehl oder Brot mit Schwefelsäure zu behandeln, wodurch das Stärkmehl in Zucker übergeht; hierauf filtrirt man die Flüssigkeit, und behandelt sie wie zuvor mit Hydrothionsäure.

Wackenroder empfiehlt zur Nachweisung der arsenigen Säure sowohl, als auch anderer metallischer Gifte in thierischen Substanzen diese mit Wasser zu einem dünnen Brei anzumachen, mit Chlorkalk und Salpetersäure bis zur gänzlichen Verflüchtigung des freien Chlors zu erwärmen, und zu filtriren. — Mit Ausnahme des Silbers sollen die giftigen Metallsalze

aufgelöst bleiben, und durch die geeigneten Reagentien erkannt werden können.

Tauflieb hat vorgeschlagen, die thierische Substanz durch eine Auflösung von Zinkoxyd in Kalilauge niederzuschlagen; endlich hat

Paton empfohlen, Substanzen, welche die arsenige Säure umhüllen, durch einen Galläpfelaufguss zu fällen, indem alsdann aus der filtrirten Flüssigkeit die arsenige Säure durch Reagentien so gut wie aus der bloss wässrigen Lösung gefällt werden kann. —

Ist es nicht gelungen, die Gegenwart der arsenigen Säure bei Verdacht einer Vergiftung durch Untersuchung des Leichnams nachzuweisen, so kann noch die in der unmittelbaren Nähe desselben befindliche Graberde, wie bereits oben bei dem Hergang der Untersuchung angegeben wurde — besonders geprüft werden: Man übergiesse 2—3 Pfund derselben mit etwa $\frac{1}{2}$ Pfund reiner Salzsäure, die zuvor mit 6—8 Pfund destillirten Wassers verdünnt wurde; das Gemenge lasse man durch 24 Stunden digeriren, filtrire hierauf, verdunste das Filtrat bis auf 1 Pfund Rückstand, und leite dann durch einige Stunden Schwefelwasserstoffgas durch.

Zeigt sich ein gelber Niederschlag, so kann er Schwefelarsen seyn, welches auf Arsen reducirt werden muss.

Hat man wirklich den Arsengehalt der behandelten Erde ausgemittelt, so untersuche man nun auch jene Erde, welche nicht in unmittelbarer Nähe mit der Leiche gewesen, auf arsenige Säure. — Findet man sie auch in dieser Erde, so ist es wahrscheinlich, dass das Erdreich dieser Gegend zufällig oder durch den in menschlichen Knochen normal seyn sollenden Arsengehalt (??) — Spuren von Arsen enthält, während im Gegentheile der Arsengehalt der zuerst untersuchten Erde nur vom Leichname herrühren könnte. —

Nähere Erörterung der vorzüglichsten Reagentien auf nassem Wege, zur Ausmittlung der arsenigen Säure.

Von der grossen Menge der Reagentien, welche man auf nassem Wege zur Ausmittlung der arsenigen Säure empfohlen, verdienen ausser dem Kalkwasser und Schwefelwasserstoffgas, deren wir bereits erwähnten, noch einige, nur der Vollständigkeit halber — angeführt zu werden, indem sie bloss in den seltenen Fällen, wo man reine arsenige Säure, oder höchstens diese mit einem andern Mineralkörper gemischt vor sich hat, ein sicheres Resultat geben, während — wie H. Rose, Liebig und andere neue Chemiker nachgewiesen haben, — alle diese Reactionen ihre Eigenthümlichkeiten verlieren, wenn die arsenige Säure mit verschiedenen organischen Substanzen gemengt ist, ja selbst bei Abwesenheit der arsenigen Säure Täuschungen hervorbringen können. — —

1. Schwefelwasserstoffgas nimmt unter allen Reagentien auf arsenige Säure die erste Stelle ein, indem es dieselbe noch bei 10,000facher Verdünnung anzeigt. Der gelbe Niederschlag vom Schwefelarsen, welchen dieses Reagens in einer wässrigen oder sauren Lösung der arsenigen Säure erzeugt, ist in reinem und hydrothionsaurem Ammoniak, so wie in Lösungen von reinem und von kohlsaurem Kali leicht löslich, und unterscheidet sich dadurch von dem, der Farbe nach, ähnlichen Niederschlage, der durch Schwefelwasserstoffgas in den Lösungen der Cadmiumsalze entsteht, indem das Schwefelcadmium sich weder in hydrothionsaurem Ammoniak, noch in ätzenden oder kohlsauren Alkalien löst.

Zweckmässiger ist es, gasförmiges Schwefelwasserstoffgas in die Flüssigkeit zu leiten, als das

Hydrothionwasser anzuwenden, indem das Wasser des Letztern unnöthiger Weise das Volumen der Flüssigkeit vermehrt, und das letztgenannte Reagens häufig zersetzt ist.

Die durch Hydrothiongas auf arsenige Säure zu prüfende Flüssigkeit sey nicht alkalisch; wäre es aber der Fall, so muss das freie Alkali durch eine Säure — am besten durch Salzsäure — neutralisirt werden, indem die Fällung des Schwefelarsens nur dann vollständig erfolgt, wenn kein freies Alkali zugegen ist, welches lösend auf das gefällte Schwefelarsen einwirken würde. Das Durchstreichen des Hydrothiongases durch die angesäuerte Flüssigkeit geschehe so lange, bis sie ganz damit gesättigt ist, und stark darnach riecht; worauf man sie in einem bedeckten Gefässe an einem mässig warmen Orte durch einige Zeit stehen lässt, damit sich das Schwefelarsen vollständig absetzen könne. Ist diess geschehen, so filtrirt man das Letztere auf einem kleinen Filter ab, süsst es aus, und trocknet es, um es dann zu reduciren.

2. Kalkwasser im frisch bereiteten Zustande erzeugt selbst noch bei 3000facher Verdünnung einer wässerigen Lösung arseniger Säure einen weissen Niederschlag von arsenigsaurem Kalk. Die durch dieses Reagens zu prüfende Flüssigkeit darf keine freie Säure enthalten, weil der arsenigsaure Kalk in jeder freien Säure, selbst in arseniger Säure, löslich ist; aus welchem Grunde man entweder Kalkwasser im Ueberschusse, d. h. bis zur alkalischen Reaction der zu prüfenden Flüssigkeit (zur vollständigen Neutralisation der freien arsenigen Säure) anwendet, oder man kann umgekehrt die zu unterscheidende Flüssigkeit ins Kalkwasser giessen.

War eine in der Probeflüssigkeit etwa vorhandene freie Säure, z. B. Salz-Salpetersäure vor dem

Zusatz des Kalkwassers mit Ammoniak gesättigt worden, so bildet sich auch kein Niederschlag, indem der arsenigsaure Kalk sich sowohl im freien Ammoniak, als in Lösungen von Salmiak und andern Ammoniaksalzen leicht löst. Hingegen ist er in Chlornatrium, Chlorkalium, salpetersaurem Kali sehr schwer löslich, wesshalb man in solchem Falle vor der Anwendung des Kalkwassers die Neutralisation der fremden freien Säure durch Kali oder Natron und nicht durch Ammoniak bewerkstelligen muss.

3. Salpetersaures Silberoxyd. Eine Lösung von diesem Reagens (nach Simon und Sobernheim noch bei 150,000facher Verdünnung der arsenigen Säure wirksam) bewirkt in der wässrigen Lösung arseniger Säure fast keinen Niederschlag, sondern nur eine gelblichweisse Opalisirung; sättigt man aber die freie Säure durch eine höchst geringe Menge Aetzammoniak *), so entsteht basisch-arsenigsaures Silberoxyd strohgelb, welches sowohl in Salpetersäure als in Ammoniak leicht löslich ist **), und von dem gleichfalls gelben basisch phosphorsauren Silberoxyd durch seine blässere Farbe und leichtere Löslichkeit in Essigsäure sich unterscheidet.

Ein anderes Hilfsmittel zur Unterscheidung des basisch-arsenigsauren vom phosphorsauren Silberoxyde ist folgendes:

*) Man kann auch die Lösung des salpetersauren Silbers schon vor dem Reagiren genau mit so viel — aber nicht mehr — Aetzammoniak versetzen, dass der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder löst, und dann diese ammoniakalische salpetersaure Silberlösung ohne weitem Zusatz von Ammoniak anwenden.

**) Auch in einer Lösung von salpetersaurem Ammoniak löst sich das arsenigsaure Silberoxyd; woher es kommt, dass, wenn eine geringe Menge des gelben Niederschlags in viel Salpetersäure gelöst wurde, dieser im überschüssigen Ammoniak und in Aetzlauge ebenfalls löslich ist.

Man digerirt den zweifelhaften Niederschlag mit stark verdünnter Salzsäure, filtrirt dann die saure Flüssigkeit vom Chlorsilber ab, und leitet nun Schwefelwasserstoffgas durch. — War phosphorsaures Silberoxyd da, so bleibt die Flüssigkeit klar, oder wird höchstens nach einiger Zeit durch sich abscheidenden Schwefel milchweiss getrübt.

Bei Gegenwart von arsenigsaurem Silberoxyd hingegen trübt sich die Flüssigkeit gelb, und es setzt sich daraus sehr bald ein gelber, flockiger Niederschlag von Schwefelarsen ab.

4. Neutral schwefelsaures Kupferoxyd.

Seine Lösung erzeugt in einer wässrigen Auflösung der arsenigen Säure beinahe keine Trübung; hat man indess die freie Säure durch eine geringe Menge Aetzkali oder Aetzammoniak gesättigt (oder schwefelsaures Kupferoxydammoniak angewendet) so entsteht noch bei 100,000facher Verdünnung eine grünliche Trübung, bei grösserer Concentration der Lösung von arseniger Säure aber ein zeisiggrüner Niederschlag von arsenigsaurem Kupferoxyd (Scheele's Grün).

Aus der Kalilösung wird durch Sättigung mit Salzsäure Scheele's Grün wieder gefällt, durch Ueberschuss derselben jedoch wieder gelöst, indem Scheele's Grün mehr in freien Säuren als in Alkalien löslich ist. —

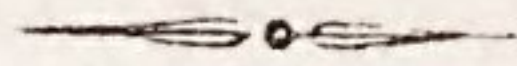


N e u e s

von **James Marsh** angegebenes Verfahren

z u r

Entdeckung der arfenigen Säure.



Beschreibung

dieses Apparats und seiner Anwendung

nebst

einer Kritik der dabei sich ergebenden Resultate.



Beschreibung und Anwendung des Marsh'schen Apparat's.

Auf einem dicken Brette (sieh die 1. Abbildung) wird eine an beiden Enden offene Glasröhre in senkrechter Stellung befestigt. Die Röhre, welche etwa $\frac{3}{4}$ Zoll inneren Durchmesser hat, ist in Form eines Hebers gebogen, der kürzere Schenkel ungefähr 5 und der längere beiläufig 8 Zoll lang, und an der bogenförmigen Krümmung ist die Verbindung mit dem Brette.

In der Öffnung des kürzern Schenkels der Röhre wird ein Sperrhahn, welcher sich in eine Röhre mit feiner Oeffnung endigt, durch einen Kork luftdicht befestigt (nöthigenfalls könnte man ihn noch mit Terpentin kitt befestigen).

Die auf arsenige Säure zu prüfende Substanz muss, wenn sie nicht im flüssigen Zustande ist, z. B. Brot, Pastette etc., mit 2—3 Unzen destillirtem Wasser in einem Porzellengefäße durch eine Zeit lang gekocht werden.

Das so erhaltene Gemisch wird dann auf ein Filter gebracht, um die unlöslichen Theile abzusondern. Dicke Suppe oder den Inhalt des Magens kann man mit Wasser verdünnen und ebenfalls filtriren.

Dünne Suppe, Wein, Branntwein, Bier, Kaffeh, Thee und andere Flüssigkeiten eignen sich zur Untersuchung ohne anderweitige Behandlung.

Wenn der Apparat gebraucht werden soll, senkt man ein etwa 1 Zoll langes Stück von einem Glasstabe in den kürzern Schenkel, und bringt hierauf ein Stück

reines Zinkblech hinein, welches etwa $1\frac{1}{2}$ Zoll lang, $\frac{1}{2}$ Zoll breit und doppelt gebogen ist, so dass es in der Röhre so lange herabsinket, bis es durch das zuerst eingelegte Glasstück aufgehalten wird; hierauf befestiget man den Sperrhahn, welcher mit einer Röhre mit feiner Oeffnung versehen ist, an seine Stelle, und dreht den Griff so, dass der Hahn offen bleibt. Nachdem die zu untersuchende Flüssigkeit vorläufig mit $1\frac{1}{2}$ —3 Drachmen verdünnter Schwefelsäure (1 Theil Säure, 7 Theile Wasser) vermischt wurde, giesst man davon in den langen Schenkel so lange, bis sie im kurzen etwa $\frac{1}{4}$ Zoll unter dem Kork steht. (Statt verdünnter Schwefelsäure kann man auch Salzsäure anwenden.) Es erheben sich dann bald Gasblasen vom Zinke, welche aus reinem Wasserstoffgas bestehen, wenn keine Arsenhaltende Substanz vorhanden ist. Enthält die Flüssigkeit aber eine Arsenverbindung gelöst, so wird das sich entwickelnde Gas auch Arsenwasserstoff enthalten.

Die ersten Portionen des Gases lässt man entweichen, damit sie die wenige, im Apparate zurückgebliebene atmosphärische Luft mit sich führen. Hierauf schliesst man den Hahn, und das Gas sammelt sich nun im kürzern Schenkel an, indem es die Flüssigkeit im längern so lange hinauftreibt, bis sie im kürzern unter dem Zinkstück steht, worauf alle weitere Gaserzeugung aufhört. So erhält man also eine Quantität Gas, welche sich unter dem Drucke einer Flüssigkeitssäule von 7—8 Zoll Höhe befindet.

Wenn folglich der Hahn geöffnet wird, strömt das Gas mit einiger Gewalt durch die Oeffnung der Röhre auf den Hahn, und wenn man es beim Austreten entzündet, was durch einen Gehilfen schnell geschehen muss (wobei die Flamme von reinem Wasserstoffgas gelb, jene von Arsenwasserstoff hellblau erscheint), und dann ein Stück Kron- oder Fensterglas horizontal darüber hält, so dass die Verbrennung etwas verzögert

wird; so setzt sich das Arsen metallisch auf dem Glase fest. (In neuester Zeit zieht man eine reine Porzellanschale dem Glasstücke vor, auf welcher erstern sich die spiegelglänzende schwarze Lage von Arsen leichter bemerken lässt.) Der Sauerstoff der Luft dient nämlich während des Vorganges bloss zum Oxydiren des Wasserstoffs.

Will man aber arsenige Säure als Sublimat erhalten, so halte man eine Röhre von $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser (je nach der Grösse der Flamme, und von 8—10 Zoll Länge senkrecht über den brennenden Gasstrom, so dass das Gas vollkommen verbrennen, und das mit ihm verbundene Arsen hinreichend oxydirt werden kann; die Röhre wird sich dann innen mit einer Quantität arseniger Säure überziehen, welche mit dem Arsengehalt der Flüssigkeit im Verhältnisse steht.

Für grössere Quantitäten einer auf arsenige Säure zu prüfenden Flüssigkeit hat Marsh eine andere Vorrichtung vorgeschlagen, welche in der Hauptsache mit den bekannten Zündmaschinen (bei denen ein Wasserstoffgasstrom durch Platinschwamm entzündet wird) übereinstimmt.

Sobald die angesammelte Gasmenge verzehrt ist, entsteht abermals eine Entwicklung von Gas, welches man durch Sperrung des Hahns wieder sammeln und auf die früher angegebene Art prüfen kann.

Falls die zu untersuchende Flüssigkeit Schleim- oder Eiweisshaltig wäre, könnte durch den entstehenden Schaum das Ausströmen des Gases verhindert werden. Zur Beseitigung dieses Uebelstandes empfahl Marsh die innere Fläche des kürzeren Schenkels vor dem Einbringen der zu prüfenden Substanz mit Oehl oder Talg zu bestreichen, oder vor dem Aufsetzen des Sperrhahnes einige Tropfen Alkohol oder Leinöhl auf die Oberfläche der Probeflüssigkeit zu schütten. Figuier empfiehlt zur Verhütung des Schäumens Folgendes :

Die verdächtigen Stoffe werden mit etwas alkalisch gemachtem Wasser ausgekocht, die erkaltete vom abgesonderten Fette getrennte Abkochung wird filtrirt, dann mit Salzsäure etwas angesäuert, zum Trocknen abgedampft, der Rückstand im warmen destillirten Wasser wieder aufgenommen, die neue Lösung filtrirt, und hierauf der Einwirkung gewaschenen Chlorgases so lange ausgesetzt, als dieses noch Trübung hervorbringt. Man scheidet hierauf den erhaltenen, gewöhnlich blassgelben Niederschlag durch Filtration ab, und verjagt den Chlorüberschuss durch Abkochung des Filtrats. — Diess ist nöthig, weil ausserdem das vorhandene Chlor zersetzend auf das im Apparate sich entwickelnde Arsenwasserstoffgas einwirken könnte.

Marsh's Methode wurde vielfach geprüft und bedeutend verbessert. — So empfahl schon Berzelius, den Gasstrom nicht zu entzünden, sondern denselben durch eine weite reine Glasröhre zu leiten, die an einer Stelle durch eine darunter gehaltene Weingeistflamme stark erhitzt wird, wodurch das darüber streichende Gas sich zersetzt in Arsen, welches sich an einer etwas entfernten kältern Stelle metallisch ablagert, und in Wasserstoffgas, das entweicht.

In neuester Zeit schlug Berzelius vor, das Gas durch eine glühend erhaltene reine Röhre aus schwer schmelzbarem Glase, in welchem sich eine kleine Menge (mittels Wasserstoffgas aus Kupferoxyd reducirtes) Kupfer befindet, zu leiten. Das Kupfer — wenigstens der dem Gasentwicklungsgefässe näher liegende Theil desselben — wird bei Entwicklung von Arsenwasserstoffgas silberweiss, indem sich Arsenkupfer (Weisskupfer) bildet, welches vor dem Löthrohre erhitzt, deutlich einen starken Knoblauchgeruch bemerken lässt.

Berzelius erhielt auf diese Art von einer Flüssigkeit von beiläufig 6 Unzen, in der nur 1 Milligramm

arseniger Säure gelöst war (mithin bei einer mehr als 160,000 fachen Verdünnung) noch eine ganz deutliche Reaction auf Arsen.

Die Anwendbarkeit dieser Untersuchungsmethode mittelst Wasserstoffgas ist höchst ausgedehnt, indem man dadurch nicht nur auf arsenige Säure, sondern auch auf Arsensäure, auf die Verbindung dieser beiden Säuren mit Alkalien, auf Schwefelarsen, arsenigsaures Kupferoxyd (Scheele's Grün) und dergleichen Arsenverbindungen reagiren kann. Statt des von Marsh angegebenen Apparates kann folgende einfache Vorrichtung dienen:

Ein weithälsiges Glas wird mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen, in dessen eine Oeffnung man einen Trichter einpasst, durch welchen auf das bereits im Glase eingetragene Zink zuerst Salzsäure (Schwefelsäure könnte auf Arsenwasserstoffgas durch allmähliche Wasserbildung zersetzend wirken) und — nachdem man überzeugt seyn kann, aus dem Entbindungsapparate die atmosphärische Luft durch bereits entwickeltes Wasserstoffgas gänzlich ausgetrieben zu haben, — dann die zu untersuchende Flüssigkeit so weit hineinschüttet, dass die untere Mündung des Trichters unter den Spiegel der Flüssigkeit reicht.

In der andern Korköffnung wird eine zweiseitenlichte gläserne Entbindungsröhre befestigt, welche mittelst Kautschuck mit einer Glasröhre verbunden ist, in der sich Chlorcalcium zur Austrocknung des darüberstreichenden Gases befindet. Diese Chlorcalciumröhre endlich ist mit einer am freien Ende fein ausgezogenen und durch Messingblech zu Glühversuchen vorgeordneten Glasröhre verbunden. Das Chlorcalcium dient zur Aufsaugung des Wassers, welches widrigenfalls sich an der durch die Weingeistflamme erhitzten Stelle ansammeln, und die Röhre daselbst zum Bersten brin-

gen könnte. In dem ausgezogenen Theile der letztern Glasröhre lagert sich mit Spiegelglanz das reducirte Arsen ab, dessen chemische Natur durch Reagentien auf unzweideutige Weise jederzeit ermittelt werden muss; die letzte Vorsicht ist höchst nöthig, indem einerseits Thomson und Pfaff bewiesen haben, dass *Antimon* bei Behandlung mit Wasserstoffgas ein, dem Arsen ähnliches Verhalten zeigen könne; so wie überhaupt das Verhalten vieler Metalle zum Wasserstoff noch nicht genügend ausgemittelt ist, was um so wichtiger erscheint, als nach Liebig's Aeusserung durch das mit Heftigkeit sich entwickelnde Gas Tröpfchen einer Zinn- Eisen- u. d. g. hältigen Lösung fortgerissen, und dann zu metallischem Zinn, Eisen und so ferner reducirt werden können, anderseits aber Louyet nachgewiesen hat, dass Bruchstücke von arsenfreiem Medicinglase, der Löthrohr- oder Wasserstoffgasflamme ausgesetzt, ähnlich spiegelnde metallische Flecken annehmen können, wie sie das auf Glas oder Porzellan durch Verbrennen von Arsenwasserstoffgas abgelagerte Arsen darbietet; Flecke, welche in der Reductionsflamme, erzeugt durch die Oxydationsflamme, zum Verschwinden gebracht werden können, und vom Mangangehalt eines solchen Glases herrühren(?) Was die Sicherheit der Ablagerung des Arsens betrifft, hat schon Orfila ausgesprochen, dass viel darauf ankomme, ob man die Glas- oder Porzellanplatte dem entzündeten Gasstrome zu viel oder zu wenig, zu lange oder zu kurze Zeit hindurch nähert, und welche Dimensionen die Gasflamme selbst besitzt.

Die Unterscheidung abgelagerten Antimons von Arsen geschieht einfach, indem man an die, über die Flamme zu haltende Fläche des Glases oder Porzellans einen einzelnen Tropfen destillirten Wassers hängt, und nun die Scheibe selbst sammt den daran hängenden Tropfen etwa 1 Zoll hoch über die Spitze des Flammenkegels hält. Dabei verbrennt das Wasser-

stoffgas, während das damit verbundene Metall sich oxydirt; war es Arsen, so löst es sich als arsenige Säure im Wasser; Antimon aber wird unter gleichen Umständen zur antimonigen Säure, die sich nicht löst.

Jedenfalls erzeugt 1 Tropfen salpetersaures Silberoxydammoniak, in dem arsenige Säure enthaltenden Wassertropfen einen deutlichen hellgelben Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd.

Wie wichtig es sey, dass sowohl das Zink (das bereits einmal angewendete ziehe man ja nicht wieder in Gebrauch) als die zur Wasserstoffentwicklung anzuwendende Säure arsenfrei sey, erhellt von selbst; zu welchem Zwecke man sie schon vorher genau prüfe; so wie auch das Gefäss, und insbesondere der Metallhahn sorgfältig auf Reinheit von arseniger Säure untersucht werden soll.

Keineswegs gleichgültig in Bezug auf die Arsenwasserstoffbildung ist die Gegenwart vieler andern Stoffe in der zu untersuchenden Flüssigkeit, indem z. B. Salpetersäure und Chlor die Reduction der arsenigen Säure ganz oder grösstentheils hindern. (Näheres hierüber folgt weiter unter D. Herberger's Cautelen.)

Zum Beweise dessen, dass das Einathmen grösserer Mengen von Arsenwasserstoffgas lebensgefährlich werden könne, diene nur die Erinnerung an den zu München verewigten Chemiker G e h l e n, welcher durch dieses Gas seinen Tod fand.

Besonders herausgehobene Kriterien über das Marsh'sche Verfahren bei medicinisch-gerichtlichen Untersuchungen zur Entdeckung des Arsens.

1) In früherer Zeit.

Unter den Erstlingen kritischer Abhandlungen Deutschlands, der Epoche im Criminalprocesse der Laffarge sich noch sehr annähernd; verdient die von

Dr. J. E. Herberger „über Anwendung der Marsh'schen Probe bei gerichtlich chemischen Untersuchungen“ herausgehoben zu werden.

Scharf klingen zwar — wie bald einzusehen — Dr. Herbergers Worte, doch bleiben sie durch ihr Gepräge hoher Menschlichkeit, durch ihren wahren Eifer für die Wissenschaft gewiss sehr rühmlich und achtungswerth, um so mehr, als das Raisonnement in dieser Kritik einer Zeit angehört, wo die Marsh'sche Methode noch sehr viel Mangelhaftes und — leider Beirrendes für die Oeffentlichkeit merken liess.

Dr. Herberger, von dem theuersten Besitze — des Lebens nämlich — in der bürgerlichen Gesellschaft innig durchdrungen, spricht sich im Wesentlichsten auf folgende Art aus:

„Die neuerlichen Auftritte im Gebiete der gerichtlichen Medicin, haben — leider — genügend dargethan, in wie fern die Wissenschaft der Chemie noch davon entfernt ist, unter allen Verhältnissen den Namen einer positiven zu verdienen.

„Es ist von Wichtigkeit, dieses Moment in seiner vollen Bedeutung aufzufassen, damit nicht in einzelnen Fällen Selbstüberschätzung und Selbsttäuschung dazu verleite, die wichtigsten Interessen der Menschheit aufs Spiel zu setzen. — So haben die berühmtesten Männer ganze Schätze von Kräften zusammengetragen, um die Frage der chemischen Ausmittlung von Arsenikvergiftungen vollendet zu erledigen, und — fast scheint es, als sey jeder neue Fortschritt ein neuer Stein des Sisyphus.“

Dieser Gegenstand ist übrigens zu ernst, um nicht der umfassendsten Betrachtung unterzogen zu werden, und namentlich sind es in dieser Sache die neuesten Erfahrungen, die unsere grösste Aufmerk-

samkeit verdienen, da man in höchst wichtigen Angelegenheiten ihrer Sprache das unbedingtste Vertrauen widmete, ohne durch etwas Höheres als Analogie und Induction geleitet zu seyn.

Bei jeder chemischen Ausmittlung einer statt gehabten Vergiftung muss möglichste Sicherheit des Verfahrens zum Zwecke untrüglicher Herstellung des Thatbestandes Hauptaugenmerk seyn! — Diess gilt nun im hohen Grade von Untersuchung über Arsenikvergiftung. —

„Es ist eine schöne Sache um die Kenntniss aller möglichen Verbindungs- und Reactionsverhältnisse des Arsens; aber diese Kenntniss allein in einem medicinisch-gerichtlichen Falle erproben zu wollen, ist ein positiver Beweis von Taktlosigkeit und Mangel an klarer Einsicht.“

Häufig suchte man in Zerstückelung des Verfahrens und der Auffindung vieler Controllbeweise das Heil der Sache, wodurch nur die Aufgabe auf Kosten des Angeklagten erschwert, und nicht selten alle Beweiskraft zersplittert blieb.

In neuerer Zeit hat sich aber dafür ein Verfahren eingebürgert, welches jener Tadel von Zersplitterung nicht treffen konnte, dem unter gewissen Umständen das Prädicat einer ausserordentlichen Empfindlichkeit zugetheilt werden muss, und — dessen anscheinend leichte Handhabung eine gleissnerische Aussenseite darbietet, die auch für manchen sehr geübten Experimentator sehr verführerisch geworden.

Dieses Verfahren, (obwohl Kastner dazu das zu Grunde liegende Prinzip zuerst in Anregung stellte): ist jedoch als ein davon ganz unabhängiges an Marsh — als seinem Gründer — zu rühmen, und aus dem Laffarge'schen Processe geht klar hervor, dass man

in Frankreich diese Methode als *non plus ultra* zu preisen, und ihr in einer Capitalsache das entscheidende Votum zuzuerkennen sich anschickte.

Fast alle an der Marsh'schen Methode gerühmten Vortheile sind nur bedingt als solche anzuerkennen; der Mechanismus der Arsenwasserstoffgasbildung ist das alleinig Verlässige; denn der Mechanismus der Reduction desselben Gases unterliegt schon mehrfachen Umständen.

Dr. Herberger's kritische Beleuchtungen in chemischer, respective gerichtlich-medizinischer Hinsicht bei der Anwendung der Marsh'schen Methode beziehen sich

- a) auf gewisse Cautelen;
- b) auf sogenannte Gegenanzeigen (worunter von ihm Verwechslungen und Täuschungen verstanden sind);
- c) auf die Indication zur Anwendung der Methode;
- d) auf die Anwendungsart, nebst dazu erforderlichen Materialien (Stoffen und Apparaten).

a) Seine Vorsichtsmassregeln (wovon ich hier einige ausgedehnter, mehrere aber des ganzen logischen Überblickes halber als wiederholte, bereits schon früher gemachte, Bemerkungen bloss kurz anreihe) beziehen sich — bei Anwendung einer Porzellanplatte, um die Flamme des brennenden Gases zu fixiren, und ihr so das Arsen abzulocken (wie Orfila zu Toulouse erklärte):

1. Auf die Annäherungszeit der Platte und den Abstand derselben von der Flamme.

2. Die gehörige Dimension des Gasflämmchens und Leitung desselben durch eine glühende Röhre; indem sonst gar keine oder wenigstens

unvollständige Zersetzung des Gases und Ablagerung des metallischen Arsens erfolgen, oder das sich ausscheidende Metall im Momente der Ablagerung theilweise oder ganz zur arsenigen Säure oxydiren, und als solche verflüchtigen würde.

3. Auf die gänzliche Abwesenheit aller jener Stoffe, welche ob stärkerer Verwandtschaft zum Arsen, die Arsenwasserstoffbildung hindern. So dürfen z. B. mit dem Arsenwasserstoffgas weder schmelzender Schwefel, Selen, Tellur? noch (in der Entwicklungsflasche) metallische Verbindungen dieser Stoffe in Berührung kommen; eben so wenig schmelzender Phosphor, Chlor und mehrere Chloride, Jod, Brom u. dgl.; Salpetersäure und salpetersaure Salze bei vorwaltender freier Säure. — Die löslichen Salze vieler, zumal electronegativer Metalle, werden gleichfalls durch Arsenwasserstoff zerlegt, indem dabei Arsen, oder bei Gegenwart der Salze edler Metalle arsenige Säure und regulinische Metalle erzeugt werden. — Wird beim Zusammentreffen von entwickeltem Arsenwasserstoff mit solchen Substanzen ersteres dennoch frei, so geschieht dieses nur in so fern, als die fraglichen Substanzen kurze Zeit oder in zu geringer Menge, oder endlich, nach Umständen, in zur momentanen Zersetzung unpassendem Cohärenzzustande zugegen waren.

4. Auf die gleichzeitig nachtheilige Entbindung von Schwefelwasserstoffgas (wegen Bildung und Sublimation von Schwefelarsen).

5. Auf Kupfersalze, weil diese das Arsenwasserstoffgas unter Bildung von Arsenkupfer gleich verschlucken, indem bei gerichtlichen Expertisen Fälle eintreten können, wo der geringste Verlust von Arsen Irrthümer herbeiführen kann.

6. Auf das Absorptionsvermögen des Wassers zum Arsenwasserstoffgas (nach Soubeiran wie 5:1) um so mehr, als das erwähnte Verfahren hauptsächlich in solchen Fällen zur Anwendung gelangt, die durch andere Prüfungsmethoden nicht, oder nur unvollständig constatirt werden können.

7. Auf Vermeidung der Schwefelsäure (weil diese auf kleinere Mengen entwickelten Arsenwasserstoffgases einen nicht zu übersehenden, zersetzenden Einfluss durch Wasserbildung ausüben kann).

8. Auf den Vorzug der Salzsäure vor der Schwefelsäure.

9. Die Lebensgefahr während dieser Operation bei grosser Menge.

10. Die sorgfältigste Reinheit der Probestoffe für die das *corpus delicti* darstellende Flüssigkeit.

11. Das höchst unangenehme Schäumen bei der Entwicklung des Arsenwasserstoffgases (wofür die erwähnten Vorsichtsmassregeln nach Figuier).

12. Die nothwendige Austrocknung des sich entwickelnden Gases durch Chlorcalcium (wegen möglicher Zersprengung der zur Ablagerung des Arsens bestimmten Röhre).

b) Unter die zu den Gegenanzeigen gezählten Täuschungen gehören nach Herberger:

1. Andere Metallflecke (ähnlich denen von Arsen), z. B. von Antimon, Zinn, Zink, Eisen u. dgl.

2. Manganhaltige Medicinalgläser (nach Louyets Beobachtung).

3. Noch fehlende Kenntniss, des Verhaltens vieler Metalle zum Wasserstoff.

4. Das mit organischen Stoffen verunreinigte Wasserstoffgas.

5. Die Leitung dieses Gases durch salpetersaures Silber (nach Lassaigne's Angabe), indem sie dem Richter die Autopsie des Überführungsgegenstandes auf dem kürzesten Wege unmöglich macht.

6. Die erstaunungswürdige Empfindlichkeit dieser Methode, aber — nur unter gewissen Umständen; — denn die noch mangelnde Kenntniss dieser Umstände und der dieselben hemmenden Gegenwirkungen stempeln diese ganze Methode zur unsicheren.

c) Indication zur Anwendung dieser Methode.

Sie findet nach Dr. Herberger vorzüglich bei andern ungenügenden, zerstückelten gerichtlich-chemischen Expertisen ihren Platz.

d) Die Art der Anwendung.

Will oder muss man die Marsh'sche Methode ob ihrer ausserordentlichen Empfindlichkeit, bei anderen ungenügenden, zerstückten Versuchen, in Anspruch nehmen, so wendet man am besten reinstes Zink und reine Chlorwasserstoffsäure an, welcher man bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen die das *corpus delicti* repräsentirende Flüssigkeit erst dann beimischt, wenn man überzeugt seyn kann, dass die atmosphärische Luft aus dem Entbindungs-Apparate, durch bereits entwickeltes Wasserstoffgas, gänzlich ausgetrieben sey.

Anmerkung. Rationeller wäre eigentlich die Anwendung des Eisens statt Zink, wenn ersteres im erforderlich reinen Zustande zu erhalten wäre; denn nach Soubeiran zersetzt Arsenwasserstoff auf nassem Wege nicht die Salze der Alkalien, der Erden und des Eisens, wohl aber langsam die des Mangans, Zinns oder Zinkes.

Das Vorzüglichste über die von Dr. Herberger bei diesem Verfahren geeigneten Apparate sammt den

nützlichen Modificationen derselben durch Figuier (Journal der Pharmacie 1840, S. 622), durch Chevallier mittelst eingelegten Porcellanstückchen u. dgl., wurde bereits früher erwähnt.

Am Schlusse von Dr. Herberger's chemisch-gerichtlicher Kriterien, muss ich noch bemerken, dass mehrerer, sehr scharfsinniger Modificationen dieser Methode, z. B. unsers grossen Meisters Berzelius mittelst Bildung von Arsenkupfer und anderer Verbesserungen und Vorsichtsmassregeln bei der Marsh'schen Probe durch ausgezeichnete Naturforscher und Chemiker neuester Zeit: wie eines Liebig, Erdmann, Wackenroder, Orfila, Figuier, Chevallier, Lassaigne, Dümas, Regnault u. dgl. in meiner Abhandlung dem ehemaligen Zwecke entsprechend, Erwähnung gethan wurde.

Die allerneuesten, bis jetzt rühmlichsten und gediegensten Endresultate, sammt den Namen der in dieser hochwichtigen Sache verdienten Männer, werden erst am Schlusse in meinen Auszügen aus Regnault's letztem Berichte von der französischen Akademie der Wissenschaften, deutlich angeführt stehen.

Aber alle, bisher über das Marsh'sche Verfahren vorgelegten Kriterien und Abänderungen desselben, sind noch nicht bis zu jener Stufe von Vollendung und Klarheit bei medicinisch-gerichtlichen Untersuchungen emporgekommen, um daraus sichere Schlussfolgen ziehen zu können. Sie schmückten in dieser, jetzt immer Neues schaffenden Welt, die Wissenschaft durch ihr hohes Interesse mit neuen Lorbeern; sie schleuderten neue Flammen in das unerschöpfliche Feld der stets forschenden Chemie! — Ob sie auch bei andern Anforderungen des gesellschaftlichen Lebens denselben Triumph feiern; ob sie stets den Charakter der Bestimmtheit in sich bewahren, und — wenn ich es sagen darf — den alten, tiefeingeprägten Werth bisher unumstösslicher, ausgezeichneteter Prüfungsmethoden ganz zu verdrängen vermögen? ist eine wichtige Frage,

deren **Beantwortung** mit dem **Gewissen** des untersuchenden **Gerichtsarztes** im gewaltigen Verkehre steht, um nicht den **Richter** in seinem Inquisitionsvorgange zu beirren, **um nicht Menschenglück aufs Spiel zu setzen!!**

Um also über den eigentlichen Werth des Marsh'schen Verfahrens, d. h. über seine absolute Verlässlichkeit und Brauchbarkeit bei gerichtlich-medizinischen Untersuchungen zu sprechen, müssen noch wichtigere Belege vorausgehen; diese Sache muss früher von ihrem Werden bis zur möglichsten Entwicklung hinaufgeführt seyn, um nicht, bei solcher Spaltung im grossen Gebäude der Chemie ewig in einem Chaos von Meinungen grosser Männer herumirrend, der **obersten Justiz**, welche unerschütterlich nur Wahrheit sucht, ja — **der durch diesen chemischen Streit peinlich gestimmten Publicität ewig ein unbefriedigender Schuldner zu bleiben.** — —

Nur für den früheren Stand der Dinge möge daher auch in gesetzlicher Beziehung Dr. Herberger's scharfsinniges und klug berechnetes Urtheil im Geiste eines wahren Gelehrten und Staatsmannes gelten, für die Wissenschaft nicht minder das Raisonement der — gleichfalls früher ausgezeichneten grossen Denker genügen, indem es dort heisst:

»Blicken wir auf alles Erörterte zurück, so glauben wir annehmen zu dürfen, dass die Marsh'sche Probe die Bedingungen nicht erfülle, welche an ein chemisches Verfahren gestellt werden dürften, von denen die richterliche Entscheidung über die höchsten Interessen der öffentlichen Moral abhängt, weit entfernt, das reine anerkannte Verdienst des Hrn. J. Marsh schmälern zu wollen.«

»Seine Erfahrungen haben die Wissenschaft wesentlich bereichert und die Anspruchlosigkeit, mit der er dieselben der Publicität übergab, liess ihn,

»der einzelne Gegenanzeigen seines Verfahrens mit der
 »Unbefangenheit des echten Gelehrten selbst zur Erör-
 »terung zog, die Missbräuche nicht ahnen, zu
 »welchen dasselbe hie und da Veranlassung zu geben
 »droht. Allein ich halte mich, um der Wichtigkeit der
 »Sache willen, verpflichtet, meine Ansichten und Er-
 »fahrungen über diesen Gegenstand ohne ängstlichen
 »Rückhalt zu veröffentlichen. — Die höchste Entwick-
 »lung der Wissenschaft allein, vermag demselben
 »dereinst eine sichere Basis unterzubreiten, und
 »der wirklichen sowohl als denkbaren Complicationen
 »zu entäussern, die gegenwärtig dessen Brauchbar-
 »keit für die höchsten Zwecke der menschlichen Ge-
 »sellschaft so sehr in Frage stellt.«

In diesem gelehrten Kampfe auf noch höchst unsicherer Bahn erreichte, besonders während Madame Laffarge's Criminalprocedur, die Gefahr ihren Culminationspunkt, ja — der alte, gesetzlich sanctionirte Werth aller bisherigen chemischen Prüfungsmethoden bei Vergiftungsfällen, stand auf dem Punkte zu scheitern und so ganz aus seiner rühmlichen Bahn geschleudert zu werden, durch Couerbe's und Orfila's neu ausgesprochene Beobachtungen: dass schon im menschlichen Organismus — respective in den Gebeinen und Muskeln — eine gewisse Menge von Arsen, als normaler Bestandtheil desselben, vorhanden seyn soll?? — — **Ein gewagter Ausspruch von Heroen in der Chemie, wodurch nebst gewaltiger Beeinträchtigung des öffentlichen Ansehens in dieser wichtigen Criminalfunction — den bösestesten Eingriffen in die menschliche Ruhe und Sicherheit geradezu willkommene Winke gegeben würden! — —**

Nun gab es Fragen über Fragen, die Beweisforderungen dieses Ausspruchs in sich tragend. In der

legalen Sache drängten sich Verwicklungen auf Verwicklungen, und von edler Glut zur Forschung, vom wissenschaftlichen Stolze und Ehrgeize der Publicität halber angeregt, musste auch in dieser damals so dunklen und doch höchst wichtigen Sache, der Apparat des James Marsh (noch in seiner Kindheit so zu sagen) obige neue Entdeckungen, leider — durch sehr trügerische Erscheinungen stets rechtfertigen. — —

Von den sich damals aufthürmenden Legalfragen dürften wohl einige sehr wenige als gelöst erkannt werden, die meisten aber für ewige Zeiten in dem Reiche der Phantasie in ewiger Unbefriedigung verharrend, dem Himmel sey Dank! der oft beglückenden Vergessenheit — anheimfallen. Sie heissen so:

1. Wie gelangt Arsen (arsensaurer Kalk) in den menschlichen Körper?

2. Auf dem Wege der Assimilation?

3. Welche Umstände vermitteln dann die Assimilation der arsenhaltigen Verbindungen?

4. Steht der Normalgehalt von arsensaurem Kalk mit jenem von andern chemischen Bestandtheilen des Körpers im Menschen, auch in Krankheiten, in constantem Verhältnisse?

5. Welche Theile des Körpers enthalten Arsen?

6. Kann bei Vergiftungen ein Theil des in den Körper gelangenden Arsens in den occulten Zustand des normalen Arsengehaltes übergehen, und unter welchen Umständen?

7. Gibt es nicht Krankheiten, in welchen der normale Arsengehalt ausgeschieden werden kann, wodurch bei Verdacht einer chronischen Vergiftung Irrthümer herbeigeführt werden könnten?

8. Bis zu welcher Periode der Verwesung lässt sich in den Resten eines Leichnams der normale

Arsengehalt nachweisen, und welcher Unterschied besteht dann in der Nachweisbarkeit des normalen und des beigebrachten Arsens?

9. Welche Irrthümer können aus den arsenhaltigen Bodenarten auf verwesende Leichname hervorgehen?

10. Welche Differenzen können in den Erscheinungen eintreten, je nach der Natur des Arsenikalpräparates, die auf dem Wege der Vergiftung beigebracht wurden?? —

Da es der Vergleichung halber den Denker immer mehr befriediget, nebst einigen Angaben auch frühere eigenthümliche Ausflüge der Ideen zu erfahren, so dürften C. Hoffmann's Beiträge zur Toxikologie und Staatsarzneikunde, zugleich auch als Beantwortung einiger dieser Fragen in Verbindung mit wenigen Refutationen ziemlich genügen.

1. Die beigebrachte arsenige Säure wird vom Magen oder Zellgewebe aus, wie bereits früher erwähnt, absorbiert, vermischt sich dann mit dem Blute u. s. w.

(Erprobt, nach Orfila, durch Experimente an Hunden; daher auch die Wichtigkeit der chemischen Prüfung des Blutes Vergifteter und die Indication von Aderlässen beim Extoxicationsverfahren.)

2. Die Menge des absorbirten Giftes richtet sich nach dem Aggregatzustande des beigebrachten Giftes.

3. Das beigebrachte Gift lasse sich in zweifelhaften Fällen nach abgelöstem Gerippe durch *Auskochung* der übrigen Körpertheile mit alkalischem Wasser, Eindickung und Niederschlagung durch *Schwefelwasserstoffgas* nachweisen.

Den Rest mit Salpeter versetzt und abgedampft, bringe man zum Schmelzen;

aus der Asche scheide man das Arsen durch *Marsh's* Apparat.

(*Besser ist Salzsäure zum Decoct in kleinem Ueberschuss zu geben.*)

Criteria.

Diese Behandlung mit reinstem Salpeter ist, nach Orfila, doch immer mit etwas Arsenverlust beim Verpuffen verbunden. — Auch die Marsh'sche nach Orfila modificirte Probe genügt nicht. Die Reduction nach Berzelius und Liebig durch Schwefelwasserstoffgas wird für entscheidend angegeben.

Dann erhielt Orfila das beigebrachte Gift nicht, wie er sagt, durch Abkochen, sondern aus dem Laffarge'schen Leichname durch Zerstörung mit schmelzendem Salpeter, welches er gleich als abnorm erklärte, indem er das Festhalten des Arsens von der Faser als Resultat der schon vorgeschrittenen Verwesung bezeichnet.

Dagegen hat Orfila auch gezeigt, dass der normale Giftgehalt dem Leichnam durch bloßes Auskochen nicht entzogen werden könne, während die Abkochung der Laffarge'schen Reste, nach Marsh's Methode, doch Arsen nachweisen liess.

War auch keine Täuschung bei diesem eigenen Verfahren, so ist noch die ungelöste Frage übrig: Ob bei fortgeschrittener Verwesung der Normalgehalt von Arsenik, durch Kochen mit alkalischem Wasser, nicht schon zum Theil entzogen werden könne. Auch die Salpetersäure statt Salpeter war im Laffarge'schen Processe, so wie überhaupt dieses Ganze schwankend und ungenügend.

4. Man prüfe bei gerichtlichen Fällen nebst den Contentis des Darmkanals, wenn selbst der Urin kein Zeugniss geschehener Vergiftung abgibt, Eingeweide, Blut-

gefässe, Muskeln, Häute in möglichst grossen Parthien.

(15 Pfunde einer solchen Masse von einem normal Gestorbenen gab $\frac{1}{4}$ Milligram Arsen, was doch Niemand für Giftmord nehmen wird.) Auch ist dadurch nicht obige Frage gelöst, ob der Normalgehalt von arsensaurem Kalke in allen Individuen in einem geregelten Verhältnisse stehe? dann wurde wohl wenig Arsen im Leichname des Laffarge gefunden, doch mehr als Orfila bei früheren Untersuchungen über normalen Arsengehalt nachwies.

5. Befindet sich bei einem durch Arsen Vergifteten das Gift im Momente des Todes noch im Magen oder Darmkanal, so wird man es darin finden, wenn auch die Eingeweide bei fortgesetzter Fäulniss eingetrocknet sind, ja dann noch, wenn ihr Gewebe bereits der Saponification unterworfen wäre, vielleicht etwas vermindert durch gebildetes arsensaures Ammoniak. —

(Ob in solchen Fällen nicht alles Arsen durch Bildung von Arsenwasserstoff entführt werden könne?)

(Nach Couerbe entwickelt sich dieses Gas bei Verwesung in Folge des normalen Arsengehaltes???)

6. Die beigebrachte arsenige Säure vermag aus dem Leichname in die Erde, nicht aber umgekehrt, auf Kirchhöfen in die Leichen zu dringen.

7. Endlich soll oft (wie schon oben) der Urin Vergifteter so viel Arsen führen, dass oft kaum Spuren des giftigen Metalls zurückblieben? —

(Orfila scheint ein ähnliches Verhältniss bei Laffarge vorauszusetzen; es ist übrigens klar, dass

vom Zufalle abhängende Resultate die Dignität eines Criteriums nicht ansprechen dürfen.)

8. Sogar die neu bemerkten arsenikalischen Ausdünstungen *grüner Anstriche* und Tapeten, gebietet bei gerichtlichen Expertisen eine eigene Obhut?

(Es wäre erlaubt zu fragen, ob im Prozesse der Laffarge hierauf genügend Bedacht genommen wurde.)

Dass in diesen Angaben eine Menge Bedenklichkeiten und Dunkles obwaltet, leuchtet beim ersten Blicke klar hervor; obschon manche davon höchst interessant und belehrend erscheinen; doch —

Das Mangelhafte davon kann nur als wissenschaftliches Forschen eines Orfila gelten; Forschung ist aber noch keine Evidenz — es ist das Streben nur nach Überzeugung, nach Brauchbarkeit für das allgemeine Wohl; erst, wenn sich aus Forschungen sichere Resultate ziehen lassen, die allgemein als richtig sanctionirt gelten, dann erhält das Ungewisse seine Gewissheit, es wird zum Gesetz, es tritt ins Leben mit einem Signale, welches wir Autorität nennen.

Die Absicht jedes Naturforschers ist gewiss stets die höchste, die rühmlichste; — überflügelt ihn bei seiner weisen Absicht die bewegte Phantasie oder irgend Etwas! so kann es die Grösse dieses Mannes nie verletzen; seine Absicht kann für ihn, den erhabenen Prüfer der Natur, nie beschämend werden; Irrung bei aller Kraftanstrengung kann höchstens auf unsere menschliche Schwäche hindeuten!!

Wenn ich aber in irgend einer Beziehung meinem innern Drange nach Wahrheit und Ueberzeugung Gehör geben, und eine Aeusserung wagen darf, so dürften hier unsere grössten Chemiker, von hohem Berufsgefühl für die Gerechtigkeit hingezogen, in ihrer Glut den wichtigen Unter-

schied zu beachten versäumt haben, der hinsichtlich der Stellung des gerichtlich-prüfenden Chemikers obwaltet, zu dem, der im chemischen Laboratorium arbeitet.

Es ist wahr, hier ist **Wahrheit**, männliche **Würde** und **Besonnenheit** nicht minder das Hauptprinzip; doch — dort ist mit **demselben** Versuche schon Eingriff in die **bürgerliche Freiheit**, ins **Leben** eines **Menschen**, ja **ganzer Familien** verbunden!

Bei gerichtlich-medizinischen Expertisen erzeugt **ein unsicheres** und sogar **falsches Resultat** nur zu leicht **allgemeine Indignation in der Publizität**. Wie es dann mit der Gemüthsverfassung der hier functionirenden Medizinalperson, mit seiner Ruhe und seinem Ansehen im Staate steht? — Das Drückende und Marternde dieser Reflexion beantwortet sich leider nur zu leicht durch sich selbst.

Herausgehobene Kriterien und Resultate über das Marsh'sche Verfahren bei medizinisch-gerichtlichen Untersuchungen zur Entdeckung des Arsens.

b) In neuester Zeit.

(Nach einem, der französischen Akademie der Wissenschaften von Herrn Regnault erstatteten Berichte.)

Die Zweifel, welche über die Anwendbarkeit und Sicherheit des Marsh'schen Verfahrens zur Entdeckung des Arsens so vielfach ausgesprochen wurden, so wie die vorgeschlagenen Modifikationen und Verbesserungen in dieser Untersuchungsmethode veranlasste endlich die französische Akademie der Wissenschaften zur Zusammensetzung einer, aus den HH. Thenard, Dümas, Boussingault und

Regnault bestanden Commission mit dem Auftrage, einen Bericht über mehrere an sie gerichtete Abhandlungen (von Lassaigne, Signoret, Caulier, Koepelin und Kampmann, Danger und Flandin) in Betreff der Anwendung des Marsh'schen Apparates bei medizinisch-gerichtlichen Untersuchungen zu ertheilen.

Die Commission spricht sich am Eingange ihrer kritischen Abhandlung über obigen Gegenstand auf folgende Art aus:

„Ehe wir die in diesen mitgetheilten Schriften
 „enthaltenen Resultate und die Versuche mittheilen,
 „welche wir behufs ihrer Bestätigung anstellen, hal-
 „ten wir es für unerlässlich, den Stand des fraglichen
 „Gegenstandes zur Zeit, als die erwähnten Arbeiten
 „der Akademie vorgelegt wurden, kurz darzu-
 „stellen.“

1. Durch die Versuche der HH. Stromeyer, Thenard, Soubeiran u. s. w. weiss man bereits, dass der Arsenwasserstoff keiner starken Temperaturerhöhung bedarf, um sich zu zersetzen; dass man dieses Gas nur durch eine, zum Dunkelrothglühen erhitzte Röhre streichen zu lassen braucht, um es in reinen Wasserstoff zu zersetzen, welches sich als Gas entwickelt, und in metallisches Arsen, welches sich im vordern, kältern Theile der Röhre anlegt.

2. Wenn man andererseits Arsenwasserstoffgas entzündet, so verbrennt zuerst das verbrennlichste Element — der Wasserstoff; — und wenn man einen kalten Körper in die Flamme hält, so setzt sich der grösste Theil des Arsens im metallischen Zustande daran ab.

3. So oft man aus einer Flüssigkeit, welche arsenige Säure oder Arsensäure in Auflösung enthält, Wasserstoff entwickelt, ist dieses immer von einer gewissen Quantität Arsenwasserstoff begleitet,

dessen Gegenwart man durch eine der eben angeführten Reactionen darthun kann.

Herr James Marsh hatte den glücklichen Einfall (nach Dr. Herberger hat eigentlich Kastner die ersten Ideen dazu gegeben, siehe oben in meiner Abhandlung), sich dieser Eigenschaften zu bedienen, um in Vergiftungsfällen das Vorhandensein des Arsens bis zur Evidenz zu beweisen.

Er lässt die verdächtigen Substanzen mit heissem Wasser digeriren, die Flüssigkeit wird (wie schon bekannt) nach dem Filtriren mit einer passenden Menge Schwefelsäure vermischt und dann in seinen besondern (schon oben beschriebenen) Apparat gebracht, welcher eine Zinkplatte einschliesst, die bestimmt ist, Wasserstoffgas zu entbinden.

Dieses Marsh'sche Verfahren brachte die Untersuchung auf Arsen bei Vergiftungsfällen auf eine unerwartete Einfachheit zurück, während die alten Verfahrungsweisen oft sehr langwierig, und — sehr subtil waren, aber — nach der Prüfung durch viele ausgezeichnete Chemiker wurde man doch bald gewahr, dass es grobe Irrthümer veranlassen kann, wenn man sich mit einer nur oberflächlichen Prüfung der erzeugten Flecken begnügt (woher auch wohl obiger übereilter Ausspruch entnommen, dass wir schon im gesunden Zustande Arsenik in uns tragen).

Folgendes ist das Wesentlichste, welches aus dem von Regnault an die Akademie zu Paris erstatteten Berichte herausgezogen zu werden verdiente:

1. Was die Empfindlichkeit angeht, übertrifft das Marsh'sche Verfahren gewiss alle übrigen Reagentien auf arsenige Säure, indem man dadurch noch $\frac{1}{1000000}$ dieser Säure in einer Flüssigkeit leicht erkennen, ja selbst bei einer Flüssigkeit, welche etwa $\frac{1}{2000000}$ enthält, noch Flecken erhalten kann.

2. Um intensivere Flecken zu erzeugen, thut man wohl, die arsenikhaltige Flüssigkeit zu concentriren.

3. Um jede Täuschung durch (vielleicht) mechanisch mit fortgerissenes schwefelsaures Zinkoxyd zu verhüten, leite man das entwickelte Gas noch vor dem Eintritte in die zu erhitzende Glasröhre durch eine 10—12 Zoll lange, mit Asbest oder Baumwolle gefüllte Röhre, indem man sonst Flecken von Zink-Oxydsulfurid (ähnlich den Arsenflecken) bekommen könnte.

4. Das von Lassaigne empfohlene Verfahren kann gute Resultate geben:

Man leitet nämlich das Arsenwasserstoffgas durch eine völlig neutrale Lösung von salpetersaurem Silberoxyde, zersetzt hierauf die Flüssigkeit durch Salzsäure, dampft zur Verjagung der Salzsäure ab, und prüfet den erhaltenen Rückstand auf Arsen

Letzteres ist nothwendig, weil eine Trübung der Silberlösung auch ohne Gegenwart von Arsen eintreten, ja selbst ein Niederschlag entstehen könnte, wenn entweder mit dem Wasserstoffgas Schwefelwasserstoff überging, was stets der Fall ist, wenn das Zink etwas Schwefel enthielt, oder wenn von kohlenhaltigem Zink ein gekohltes Gas überging, oder sogar durch reines Wasserstoffgas, wenn der Apparat während der Operation dem Lichte ausgesetzt war. — Eine vorzüglich bequeme Methode, um in eine Menge Flüssigkeit einen äusserst kleinen Antheil Arsen übertreten zu lassen, der in einem grossen Volumen Fluidum enthalten ist, welches man nicht durch Abdampfen concentriren kann, wodurch es zugleich möglich wird, die neue, arsenikalische Flüssigkeit in einem kleinen, Marsh'schen Apparate concentrirt zu behandeln, um weit ausgezeichnetere Flecken zu erhalten.

5. Die von den HH. Berzelius und Liebig und dann mit mehreren nützlichen Modifikationen von den HH. Köppelin und Kampmann neuerdings an-

gegebene Vorrichtung macht Mengen **Arsens** noch erkennbar, welche sich durch Flecken entweder gar nicht oder sehr zweifelhaft zeigen würden.

Diese Vorrichtung condensirt zugleich das Arsen auf eine weit vollkommnere Art und Weise; nur wird sich dasselbe sehr oft mit **Schwefelarsen** gemengt zeigen, was ihm dann, besonders bei kleinen Mengen, eine andere Farbe geben könnte. Die Commission zieht die letztere Vorrichtung zur Isolirung des Arsens mit einiger Modification vor.

Eine Flasche (sich Abbildung Nr. 2.) wird mit einem Korke mit 2 Löchern verschlossen; durch das eine dieser Löcher lässt man bis auf den Boden der Flasche eine gerade Röhre **B** von 1 Centimeter ($4\frac{1}{2}$ Linie) Durchmesser hinabgehen; in das andere Loch steckt man eine engere im rechten Winkel gebogene Röhre **C**. Diese steht mit einer andern horizontalen weitem Röhre **D** in Verbindung, welche ohngefähr 3 Decimeter (11 Zoll) lang, und mit Amianth gefüllt ist. An dem andern Ende der Amianthröhre wird eine Röhre von strengflüssigem Glase und 2—3 Milimeter (1 Linie) inneren Durchmesser angepasst. Diese Röhre, welche mehrere Decimeter lang seyn muss, ist an ihrem Ende **F** in eine Spitze ausgezogen; sie wird ohngefähr in der Länge eines Decimeters mit einem Blatte Rauschgold umwickelt. Die Flasche **A** wird in der Art gewählt, um nicht nur die ganze zu untersuchende Flüssigkeit aufnehmen, sondern $\frac{1}{3}$ des ganzen Rauminhaltes leer lassen zu können; (doch soll die Flüssigkeit keinen gar zu grossen Raum einnehmen, wenn sie nur Spuren von Arsen enthält). Die Entwicklungsröhre **C** läuft an dem Ende, welches in die Flasche geht, schräg zu, und ist an einer beliebigen Stelle ihres vertikalen Schenkels zu einer kleinen Kugel aufgeblasen. (Diese Massregel ist nöthig, weil hierdurch alles mit fortgerissene Wasser condensirt

wird, und in die Flasche zurück fällt.—) Nachdem alles so vorgerichtet ward, bringt man einige Zinkbleche in die Flasche und eine Schichte Wassers, um die Oeffnung der Sicherheitsröhre zu schliessen; dann giesst man etwas Schwefelsäure hinein.

Das sich nun entwickelnde Wasserstoffgas treibt die in der Flasche enthaltene Luft aus. Man erhitzt die Röhre an der Stelle, wo sie mit Rauschgold umwickelt ist, bis zum Rothglühen, mittelst auf einem Roste befindlicher Kohlen. Ein kleiner Schirm verhindert, dass das Rohr sich zu weit von der mit Kohlen umgebenen Stelle erhitzt.

Hierauf bringt man die verdächtige Flüssigkeit durch die offene Röhre mittelst eines in eine Spitze ausgezogenen Trichters auf die Art ein, dass sie längs der Wände der Röhre hinabfliesse, um zu vermeiden, dass Luft in die Flasche kömmt. Wenn die Gasentwicklung nach dem Einbringen dieser Flüssigkeit nachlässt, so setzt man noch etwas Schwefelsäure zu, und lässt dann die Operation so langsam und regelmässig vor sich gehen. — Enthält das Gas Arsen, so setzt sich dieses in Form eines Ringes über der erhitzten Stelle der Röhre an. Man kann das Gas, welches aus der Vorrichtung austritt, anzünden, und die Flecken auf einer porzellanenen Untertasse aufzusammeln suchen, manchmal erhält man Arsen wirklich noch, wenn der erhitzte Theil der Röhre nicht gross genug ist, und wenn sie im Durchmesser zu weit ist. Auch kann man die Röhre noch einmal biegen, und das Ende derselben in salpetersaure Silberlösung tauchen lassen, um nöthigenfalls die letzten Antheile von Arsen zu condensiren.

6. Die physischen und chemischen Merkmale, wodurch sich der in der Glasröhre entstandene Metallring als Arsen characterisirt, sind folgende:

- a) Die Leichtflüchtigkeit.
- b) Die Verwandlung in ein flüchtiges weisses Pulver (arsenige Säure), wenn man die an beiden Enden offene Röhre in etwas geneigter Richtung erhitzt;
- c) Durch Erhitzen mit Salpetersäure oder Königswasser verwandelt sich das Arsen in die sehr leicht im Wasser lösliche Arsensäure; dampft man nun die Flüssigkeit vorsichtig in einer kleinen Porzellanschale ab, so wird sie, wenn man einige Tropfen einer völlig neutralen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd hineintröpfeln lässt, einen ziegelrothen Niederschlag geben.
- d) Nach diesen Proben kann man wieder metallisches Arsen herstellen.

Zu diesem Zwecke bringt man etwas schwarzen Fluss in die Schale, worin man den Niederschlag durch salpetersaures Silber erzeugte, trocknet die Mischung aus, und erhitzt sie in einer kleinen an einem Ende zu einer Spitze ausgezogenen, an dem andern nach eingebrachter Substanz an der Lampe zu schliessenden Glasröhre bis zum Rothglühen, wodurch man den metallischen Ring von Arsen in dem sehr engen Theile des Röhrchens bekommt.

7. Besondere Vorsicht ist in Bezug auf Reinheit der Schwefelsäure und des Zinkes nothwendig, letzteres ist am besten in der Gestalt eines dünnen Bleches ausgewalzt, (indem das Walzen schon für die Reinheit bürgt) und dem gekörnten Zink desshalb vorzuziehen, weil letzteres weniger Oberfläche darbietet, und die Wasserstoffentwicklung durch ersteres leichter geschieht.

Die Schwefelsäure sey durch Destillation gereinigt. —

Nebst dem, dass man vor Allen sorgfältigst die

bei der Untersuchung anzuwendenden Substanzen prüft, erachten wir für nöthig, dass zur genügenden Bürgschaft der Expert entweder zu gleicher Zeit, oder unmittelbar nach dem Versuche mit den vergifteten Substanzen, eine ganz ähnliche Prüfung — aber mit Hinglassung der vergifteten Stoffe mit denselben Reagentien, und in derselben Quantität anstelle.

So soll er, wenn die Substanzen durch Schwefelsäure oder Salpetersäure verkohlet sind, in ähnlichen Gefässen ganz gleiche Mengen Säure abdampfen, sie in derselben Menge Wasser wieder auflösen; kurz bei dem Controllversuche über die Reagentien für sich alle Operationen wiederholen, die der Expert bei dem wirklichen Experimentiren machte.

8. Die Verkohlung der thierischen Stoffe mittelst Salpetersäure oder salpetersaurem Kali (welche geschieht, indem man nämlich ohne vorhergegangener wässriger Abkochung die früher klein geschnittenen Eingeweide in kleinen Portionen gleich in die in einer Porzellanschale erhitzte Säure bringt, dann zur Vermeidung einer lebhafteren Verbrennung nur so lange abdampft, bis die eingedickte Substanz einen dicken Rauch von sich gibt), gelingt in manchen Fällen besser durch concentrirte Schwefelsäure, und Behandlung der erzeugten Kohle mit Salpetersäure oder Königswasser; wobei man jedem Verlust von Arsen vorbeugen kann, wenn man die Verkohlung in einer gläsernen mit Vorlagen verbundenen Retorte vornimmt.—

Dieses von den Herren Danger und Flandin angegebene Verfahren erfordert eine weit geringere Menge des Reagens, ist leicht auszuführen, und es geht sehr wenig Arsen verloren, was bei der Vornahme mit Salpetersäure oder salpetersaurem

Kali wegen der oft nicht zu hindernden äusserst lebhaften Verbrennung am Ende des Versuches mit gleichzeitig dadurch bewirkten Arsenverlust nicht der Fall ist.

9. Die Verkohlung der organischen Masse muss vollkommen seyn, indem sonst die Flüssigkeit im Apparate schäumt, und selbst Flecken geben kann, welche mit Arsenflecken einige Aehnlichkeit besitzen.

Diese, von Orfila mit dem Namen Schmutzflecken bezeichnet, rühren von gekohltem, in der Flamme theilweise zersetzten Gase her, lassen sich aber (worüber gleich Näheres folgen wird) durch chemische Reagentien leicht von Arsenflecken unterscheiden.

Orfila machte nämlich über die Verschiedenheit der Flecken, welche man durch den Marsh'schen Apparat erhält, viele Versuche, indem er mit Flüssigkeiten experimentirte, die kein Arsen enthielten, und hat in seinen Versuchen gezeigt, dass, wenn man eine etwas starke Flamme auf organische Flüssigkeiten wirken lässt, auf der Schaale manchmal mehr oder weniger dunkelbraune ziemlich grosse Flecken entstehen, die nicht im geringsten Arsenikflecken sind, und welche er (wie schon erwähnt) Schmutzflecken nannte; doch sind sie matt, spiegeln ganz und gar nicht, und verflüchtigen sich sogar in der reinen Wasserstofflamme schwer; Salpetersäure löst sie schwer auf. Diese, sagt Orfila, können mit Arsenikflecken nicht verwechselt werden. — Aber eine andere Art von Flecken seien nach ihm viel wichtiger und können mit Arsenflecken verwechselt werden. — Sie erzeugen sich nämlich, wenn man eine Flüssigkeit in den Marsh'schen Apparat bringt, welche aus Muskeln erhalten wird, die man mittelst Salpetersäure verkohlte.

Diese Flecken sind verschieden :

1. Weiss, undurchsichtig, verflüchtigen sich sogleich wenn man sie an der Weingeistflamme erhitzt, und verschwinden beinahe vollkommen nach ein paar Stunden bei gewöhnlicher Temperatur der Atmosphäre.

2. Gelb, oder sogar hellbraun, glänzend, mit einem bläulichen, rostfarbenen Reflex, ähnlich den Arsenflecken; wenn man sie aber mit Salpetersäure behandelt, so verschwinden sie nur durch Erhitzen, und durch salpetersaure Silberauflösung auf deren Rückstand erzeugt sich kein ziegelrother Niederschlag.

Nach Orfila soll man also diese Flecken niemals für arsenikalisch halten, wenn man nicht die Merkmale der Flüchtigkeit und des ziegelrothen Niederschlages an ihnen bemerkt hat.

Diese Aehnlichkeit der Flecken, allein von organischer Substanz erzeugt, verleitete Couerbe und Orfila zu dem die Untersuchung complicirenden und höchst beirrenden Ausspruche von vorhandenem Arsen auch in solchen Leichen, die nicht unter dem schädlichen Einflusse eines Arsenpräparats gestanden sind, daher den Arsengehalt auch in solchen Zuständen zu erweisen, die normal sind; indem nämlich die Knochen keines, die Muskel aber mehr davon enthalten sollten? — Diese Versuche bewiesen denn so das Dasein von Arsen in den Knochen des Hundes, Schafes u. d. g., so wie in der Rindfleischbrühe. — Endlich machte auf diese Art Orfila auch das Vorhandenseyn des Arsens in der Erde der Kirchhöfe bekannt. Ferner werden durch Orfila Arsenflecken von andern ihnen sehr ähnlichen und doch nicht arsenikalischen Metallflecken, wie z. B. Antimonflecken, unterschieden; welche entstehen, wenn die Flüssigkeit, aus der man den Wasserstoff entwickelt, statt einer Arsenverbindung ein auflösliches Antimonsalz, wie Brechweinstein, enthält. Das

hieraus entwickelte Gas trägt dann Antimonwasserstoff in sich, und eine, nach der Entzündung desselben hineingehaltene Porzellanschale wird mit spiegelnden Flecken von metallischem Antimon überzogen sein.

Diese Flecken sind, wenn sie dick sind, von denen des Arsens wohl leicht zu unterscheiden; sind sie aber nur schwach, so können Zweifel entstehen, was schon anfangs dem Marsh'schen Verfahren zum Vorwurf gemacht wurde; (siehe oben in meiner Abhandlung unter Herberger's Criterien) aber von grosser Wichtigkeit ist, indem der Expert dadurch verleitet werden könnte, durch diese Flecken Arsen entdeckt zu haben, während sie doch nur von einer als Arznei genommenen Substanz herrühren. Ihre wesentlichen Unterscheidungsmerkmale sind folgende:

Arsenflecken sind gelbbraun, spiegelnd, sehr glänzend; (bei Arsen in grossen Mengen aber sind sie schwärzlich).

Erleiden diese Flecken durch die Gegenwart einer zersetzten organischen Substanz oder durch geschwefelte Stoffe eine Veränderung, so nehmen sie eine gelbe Farbe an. Sie ziehen keine Feuchtigkeit aus der Luft an, röthen Lakmus nicht.

Der reinen Wasserstoffgasflamme ausgesetzt, verflüchten sie sich in einigen Augenblicken.

Der Antimonfleck aber hat immer eine deutliche bläuliche Nüance, welche durch fremdartige Stoffe keine Veränderung erleidet. —

An der reinen Wasserstoffgasflamme verflüchtigt er sich nicht; im Gegentheil, er dehnt sich anfangs aus, und verschwindet erst, wenn man die Hitze nicht einige Momente, sondern mehrere Minuten lang, besonders im oxydirenden Theile der Flamme, darauf einwirken lässt; der Flecken wird dann weiss, indem sich Antimonoxyd erzeugt, welches manchmal am Ende ganz verschwindet.

Die Arsenflecken sowohl als die des Antimons lösen sich in einigen Tropfen concentrirter Salpetersäure ohne Wärme leicht auf; enthielten diese Flecken kleine Carbontheilchen von der durch das Gas mitfortgerissenen organischen Materie, so bleiben einige schwarze Theilchen zurück, welche erst dann verschwinden, wenn die Säure erhitzt und zur Trockene abgedampft wird.

Wenn die Salpetersäure durch eine langsame Verdampfung verjagt wurde, hinterlässt das Arsen einen weissen, im Wasser löslichen, das Antimon aber einen gelblichen, im Wasser unlöslichen Rückstand.

Ein Tropfen völlig neutralisirter salpetersauren Silberlösung gibt mit dem Arsenikrückstand eine ziegelrothe Färbung, ändert aber nichts an dem Antimon.

Endlich, wenn die Rückstände von der Behandlung der Flecken mit Salpetersäure noch mit etwas schwarzem Fluss erhitzt werden (was in einer an einem Ende geschlossenen, an dem andern in eine Spitze ausgezogenen Glasröhre geschieht); so gibt der Arsenikrückstand einen flüchtigen Metallring, welcher sich in dem ausgezogenen Theile der Röhre bildet, während der Antimonrückstand diesen Ring nicht gibt.

Nach Coulier muss man beim Marsh'schen Verfahren auch auf gewisse Gläser Acht haben, indem Jedermann weiss, dass die bleihaltigen Gläser in der Reductionsflamme schwarz werden, die dadurch entstandenen Flecken sind durch chemische Prüfung leicht erkennbar; daher wähle man statt Gläsern lieber Porzellanteller und Schalen, die keine Blei-glasur enthalten; was einzig und allein bei dem sogenannten harten Porzellan der Fall ist.

Die Commission prüfte auch mit grosser Aufmerksamkeit die verschiedenen Verfahrungsarten

rücksichtlich der Verkohlung von den HH. D a n g e r und F l a n d i n.

Diese Herren fanden, dass sie sehr ungleiche Resultate der nachher dem Marsh'schen Verfahren unterworfenen Flüssigkeiten in Bezug auf die mehr oder weniger deutlichen oder zahlreichen F l e c k e n liefere; und so gelang es ihnen denn wirklich, ein Verfahren auszumitteln, durch welches sie mit 5 Grammen frischen Fleisches, mit 8 Grammen Salpeter eingerieben und 5 Gramme Schwefelsäure hinzugegeben, dann das Ganze in einer Retorte mittelst Aufsammlung der Sublimationsproducte bis zum Rothglühen erhitzend, und eben so mit grösseren Mengen verfahrend, in dem Halse der Retorte eine ziemlich beträchtliche Menge einer sublimirten Substanz zu condensiren, wovon ein kleinerer Antheil im Marsh'schen Apparate sehr starke, braune Flecken gab.

Diese Substanz fand man aus schweflig- und phosphorsaurem Ammoniak, mit etwas organischer Materie bestehend. — Ein künstliches Gemenge dieser beiden Salze, mit einigen Tropfen Terpentinöhl in den Marsh'schen Apparat gebracht, gab aber auch ganz dieselben Flecken.

Die genannten Herren stellen diese Flecken in physischer und chemischer Beziehung ganz den Arsenflecken gleich; sie seien nämlich (abgesehen von der veränderten Farbe und dem Knoblauchgeruch dieser Flamme) an der Spitze des Strahles auch flüchtig, auflöslich in Salpetersäure, ihre Lösung wird von Schwefelwasserstoff auch gelb, und von salpetersaurem Silber ziegelroth niedergeschlagen.

Dass diese Expertisen also auch bei unvollkommen stattgehabter Verkohlung der organischen Materie und nachfolgender Behandlung der Flüssigkeit im Marsh'schen Apparate arsenikalische Flecken, aber — bloss für das Auge — dar-

bieten — davon überzeugte sich die Commission, denn — was physisch ähnlich erscheint, verhält sich desshalb nicht so in chemischer Hinsicht, und solche Flecken unterscheiden sich doch sehr leicht von Arsenflecken.

Letztere lösen sich nämlich (wie bereits bekannt) sogleich und ohne Wärmeanwendung in einigen Tropfen Salpetersäure auf; die Behufs der Verjagung der überschüssigen Säure abgedampfte, dann mit ganz neutralem salpetersaurem Silber behandelte Flüssigkeit gibt den schon öfters angeführten charakteristischen Niederschlag von arsensaurem Silber.

Die nicht arsenikalischen Flecken lösen sich hingegen schwieriger in Salpetersäure, und immer bleiben einige Theilchen brauner, kohligter Substanzen zurück, welche nur dann verschwinden, wenn die Säure erhitzt wird; und — nachdem Alles aufgelöst ist, gibt die neuerdings bis zum Trocknen abgedampfte, dann mit salpetersaurem Silber behandelte Flüssigkeit einen gelben (nicht ziegelrothen) Niederschlag von phosphorsaurem Silber; — obwohl es nicht zu läugnen ist, dass diese Merkmale weniger entschieden von einander abweichen, wenn selbst die Arsenflecken mit fremdartigen Körpern verunreinigt sind; wie es der Fall ist, wenn die Verkohlung des vergifteten Fleisches unvollkommen geschah.

Desshalb müssen alle Umstände umsichtig und nur von einem besonnenen Praktiker im Experimentiren geprüft werden!! denn bei vollkommener Verkohlung mit Salpetersäure und Schwefelsäure wird also weder schweflige noch phosphorige Säure im Rückstande seyn (diese Säure würde vielmehr als höher oxydirte Schwefel- und Phosphorsäure da seyn); es werden sich ferner nie diese regelwidrigen, das Auge täuschenden Flecken

finden, wie aus den Versuchen der HH. Danger und Flandin selbst einleuchtet.

Ferner haben dieselben Herren, mit dem Uebelstande beschäftigt, der aus einer etwa unvollkommenen Zerstörung der organischen Massen hervorgehen könne, selbst wenn die Flüssigkeit hell ist, und in einem Marsh'schen Apparate keinen Schaum erzeugt, einen eigenen Apparat erfunden, in welchem das Wasserstoffgas so wie das Arsen sammt den mitfortgerissenen Substanzen vollkommen verbrannt werden, mit welchem die Commission Expertisen mit sehr günstigen Resultaten anstellte. (Siehe Dingler's polytechnisches Journal 1841, 2. Augustheft.)

10. Sowohl die Commission, als Herr Orfila selbst konnte bei wiederholten Versuchen, die vom Letztern und von Couerbe ausgesprochene Vermuthung, vom Vorhandensein des Arsens im gesunden Zustande des Körpers nicht bestätigen.

Die Experimente geschahen nach der Art der HH. Danger und Flandin, und zwar:

Man verkohlte die thierischen Massen in verschlossenen Gefässen und liess die flüchtigen Theile durch eine weissglühende Porzellanröhre treten; die flüssigen Produkte aber condensirten sich in einem Ballon und einer tubulirten, sehr kalt gehaltenen Flasche.

Die Gase leitete man mittelst einer Röhre in einen grossen Ballon, wo sie inmitten eines Luftstromes verbrannt werden. — Die Verbrennungsproducte verdichteten sich im Ballon, und die Porzellanretorte, worin sich die Masse befand, wurde zuletzt bis zum Weissglühen erhitzt.

Nach Beendigung der Operation wurde jedes Product für sich geprüft, mit oxydirenden Säuren behandelt, um das etwa vorhandene Arsen in Arsensäure

zu verwandeln, und dann probirte man diese Flüssigkeiten im Marsh'schen Apparate.

Die Herren Verfasser und so auch die Commission, konnten bei diesen Expertisen, wobei die ins kleinste gehende Sorgfalt obwaltete, und gleichzeitig die verschiedensten Verfahrungsarten angewendet wurden, kein Arsen aus dem menschlichen Körper im Normalzustande herstellen! — Auch Herr Orfila selbst hat bei den, vor der Commission angestellten Versuchen, keinen Arsenikfleck daraus mehr erhalten. —

11. Die Commission glaubt, — — dass das Marsh'sche Verfahren bei Beobachtung aller Vorsichtsmassregeln dem Bedürfniss medicinisch-gerichtlicher Untersuchungen genüge? — bei welchen die zur Evidenz zu bringenden Quantitäten des Arsens beinahe immer viel bedeutender sind, als jene, welche die ausserordentliche Empfindlichkeit des Apparates noch auszumitteln gestatten würde; vorausgesetzt, dass diese Methode immer als ein Mittel angewendet werden muss, um das Metall zu concentriren und um seinen chemischen Charakter genau kennen zu lernen.

In den meisten Vergiftungsfällen wird wohl schon die Untersuchung der erbrochenen oder der im Darmkanal gebliebenen Substanzen zur Nachweisung des Giftes hinreichen; und man hat also nur dann zur Verkohlung der Organe zu schreiten, wenn die erstern Versuche ohne Erfolg waren; oder in jenen — sehr seltenen — Fällen, wo die muthmasslichen Vergiftungsumstände deren Nothwendigkeit an die Hand geben.

Man darf aber nie versäumen, das für Arsen gehaltene reducirte Metall durch bestimmte und allgemein autorisirte Reagentien als sol-

ches zu erweisen; um jede Täuschung durch schwefelsaures Zinkoxyd, Antimon und durch die sogenannten Schmutzflecken (nach Orfila) zu beseitigen, denn — **die Angaben dieses Marsh'schen Verfahrens gelten für nichts, oder sind für sehr zweifelhaft zu betrachten, wenn der, hinter dem erhitzten Theile der angewandten Röhre sich absetzende Niederschlag, dem Experten wegen seiner unbedeutenden Dicke nicht erlauben würde, die chemischen Charaktere des Arsens auf eine entschiedene Weise zu bekräftigen.** —

Bestimmtes,

aus allen gegebenen Kriterien fließendes Urtheil über den eigentlichen Werth der Marsh'schen Methode bei medicinisch-gerichtlichen Untersuchungen zur Entdeckung des Arsens.

Mit Rückblick auf alle frühern, streng zu würdigenden kritischen Momente, dürfte nun meine eigentliche Schlussfolgerung in der möglichst kurzen, doch gewissenhaften Beantwortung einiger Hauptfragen sich finden, welche sind:

Erste Frage: Wodurch unterscheidet sich denn eigentlich die Marsh'sche von allen frühern, medicinisch-gerichtlichen Untersuchungs-Methoden bei Vergiftungsvorfällen durch Arsen?

Durch ihre sehr trügerische Einfachheit und Schnelligkeit! — Es ist wahr, in J. Marsh's Methode ist der Weg von früherer Zerstückelung der chemisch zu untersuchenden verdächtigen

Substanzen zur höchsten Einfachheit nicht zu verkennen; dafür spricht:

- a) sein oben beschriebener, einfacher, im Anfange mehr eigenthümlicher Apparat;
- b) der Moment zur Arsenwasserstoffbildung;
- c) der Moment zur Reduction durch Trennung dieser vermählten Gasarten und Entlockung des Arsenmetalles; doch — welch gewaltiger Abstand zwischen einer zwecklosen, den Werth der Sache vielmehr verletzenden Zersplitterung, und einer besonnenen, stets nur als Gewissen beruhigende Controlle geltenden Theilung der verdächtigen Stoffe! Zwischen ihrer Prüfung mit einem Heere von Reagentien und jener durch mehrere wohl, jedoch erprobte und ausgezeichnete, immer dieselben Resultate liefernde, auf sie chemisch einwirkende Körper!! — und in dieser wichtigen Reflexion nur allein kann ferner auch die Frage seyn, welche von den ins Leben eingreifenden Untersuchungsmethoden befriedigender für die **Medicinalperson**, für den **Richter**, ja für die **öffentliche Moral** stets war — ist — und forthin bleiben wird! —

Zweite Frage: Gewährt sie bei solchen gerichtlichen Funktionen der untersuchenden **Medicinalperson** besondere, aber auch sichere Vorthelle, und welche ??

Ihre erstaunungswürdige Empfindlichkeit, ihre Brauchbarkeit und Bequem-

lichkeit, vorzüglich für kleine Mengen von Flüssigkeit, dann ihre Fähigkeit, ein Minimum von Arsen selbst aus einer bedeutenden Menge der zu prüfenden Flüssigkeit (nach Prof. Pleischel) schnell herauszuholen, und es durch sie, seinem mit ihm vermählten Wasserstoff, durch Feuer abzulocken — bleiben überraschende Eigenthümlichkeiten dieser Methode!! — Ob sie aber der gerichtlich functionirenden Medicinalperson auch eben so sichere Vortheile gewähre, beantwortet sich schon dadurch, dass selbst der geübteste Experte bei aller oben angegebenen Vorsicht, den, durch diese Methode erhaltenen, sehr verführerischen Metallspiegel, der Sicherheit wegen, am Ende doch erst wieder chemisch auf das Arsenmetall prüfen muss.

Sie kann der prüfenden Medicinalperson unbeschadet ihrer wissenschaftlich rühmlichen Vorzüge — allenfalls nebst mehr Bequemlichkeit schnellere, aber — keine sichereren Resultate geben. —

Dritte Frage: Genügt diese Marsh'sche Methode sowohl bei medicinisch-gerichtlichen Untersuchungen, als auch überhaupt unter allen Umständen, und wenn nicht? welche sind es, die ihre Anwendung verbieten oder wenigstens beschränken?

Das lebensgefährliche dieser Methode bei Operationen mit grössern Mengen von Arsenwasserstoff (wie der dadurch erfolgte Tod des Chemikers Gehlen uns beweiset), ihre Unbrauchbarkeit zur quantitativen Analyse, zu Folge der von Soubeiran angegebenen Absorptionskraft des Wassers für dieses Gas (5:1);

ferner, dass die Reaction dieser Marsh'schen Methode sich stets nur auf Ausmittlung des Arsens beschränket, wo hingegen durch Schwefelwasserstoff auch andere Metalle, wie bei Vergiftungsverdacht durch Blei, Quecksilber, Antimon u. s. w. (nach Berzelius, Liebig, Pleischl) nachgewiesen werden können; nicht minder alle angeführte, sie betreffende Gegenanzeigen und Täuschungen, sprechen klar dafür, dass mehrere, selbst nachtheilige Umstände, die unbedingte Anwendung dieser chemischen Prüfungsmethode, sowohl in ihrem ursprünglichen als modificirten Zustande, verbieten oder wenigstens—beschränken.

Vierte und letzte Frage: Kann diese Marsh'sche Prüfungsmethode endlich auch den Anforderungen des Gesetzes zur Fällung eines bestimmten Urtheiles einzig und allein genügend entsprechen??

Über diese höchst wichtige, ja, ob ihres Einflusses auf Menschenleben, gewiss erschütternde Frage, eine **entschieden** verneinende und doch **befriedigende Sprache** zu führen, **trägt für den ersten Moment wohl schon der gefasste Entschluss immerhin den Schein von Kühnheit an sich; doch, —** — um mich vor solch einem gewaltig verletzenden Angriffe weislich und so schnell als möglich zu sichern, will, — ja **muß** ich meine, zu einer bestimmten Schlussfolge mich ermächtigende Hinstellung ausgezeichnet kompetenter Richter sammt ihren gehaltvollsten Kriterien, als Sieg erringende Streitkräfte vor Allem fest im Auge behalten, und — bei noch **lebhafter** Erinnerung an ein höchst betrübendes

Ereigniss — sie als solche zugleich mit prüfendem Rückblicke an jene, diese hohe Frage eben so lösende, allbekannte Gerichtsepoché Frankreichs durch Mad. Laffarge hinlenken, wo diese, als *non plus ultra*, für allein genügend beachtete — und nach zu hastiger Aufnahme sogleich für gesetzliche Zwecke in Anwendung gebrachte Marsh'sche Methode, nicht nur das **Ansehen** grosser Männer, ja selbst unwiederbringlichen Verlust des öffentlichen Glaubens gegolten hätte!!

Wenn ferner eine Prüfungsmethode, wie die in Rede stehende, bei all' erdenklicher Umsicht — bei stets strenger Beachtung der unzähligen Vorsichtsmassregeln, bei der scharfsinnigsten, bis ins **Kleinste** gehenden Enthüllung jeglicher Täuschungen u. dgl. von Heroen der Naturkunde auch in neuester Zeit zu Paris gewissenhaft durchforscht, — — in ihren Endresultaten noch immer Möglichen und Wankendes verspüren lässt, indem es heisst:

„Die Commission **glaubt** — — dass das „Marsh'sche Verfahren, bei Beobachtung „**aller** Vorsichtsmassregeln, dem Bedürfnisse „medizinisch-gerichtlicher Untersuchungen **genüge??**“ u. s. w., aber am Schlusse endlich doch wieder zu einer eigentlichen Prüfung des erhaltenen Metallspiegels, **durch die von jeher autorisirten Reagentien auf Arsen**, rücksichtlich seines **wahren chemischen Charakters**, zur Beseitigung jedmöglicher Täuschung hinweist, **warum?** — weil sie das alleinige **Nichtgenügen** dieser Methode erkannte; — wenn man noch weiter auch die bisherigen Abänderungen derselben, zu einer strengen und gewissenhaften Beurtheilung ihres wahren Werthes benützt; — so muss es doch klar erscheinen, dass bei solchem Standpunkte der

Dinge, diese Marsh'sche Methode nicht genügen kann, um **aus ihr allein** sichere chemische Resultate, **aus ihr einzig und allein** auch ein bestimmtes und unabänderliches Urtheil schöpfen zu können! — — ein Urtheil sage ich, welches als untrügliche Basis für den Richter zum Ausspruche der Todesstrafe gelten soll!! — —

Sie vermag denn **für sich allein** eben so wenig, als nur **eines** unserer (oben herausgehobenen) Capitalreagentien auf Arsen — wenn dieses nämlich ohne Controlle von den **übrigen** in der Anwendung ganz **abgeschieden** bliebe — **den Anforderungen des Gesetzes vollkommen zu entsprechen**, und — darf daher nur als eine auf ausserordentlicher Empfindlichkeit beruhende und schnell, selbst mit einer kleinen Menge von Flüssigkeit zu erreichende Vermehrung der Beweiskräfte (nach P. Pleischl's Ausdruck) nur als eine Mitbestätigung derselben gelten!! — —

Indem nun von einem, in früherer Zeit beziehungsweise ausgesprochenen absoluten Nichtgenügen dieser Prüfungsmethode keine Rede mehr sein kann, und gegen das ganz alleinige Genügen derselben wohl bis jetzt, mit gleichzeitigen Beweisgründen aus den besten Quellen, besonnen und tapfer gekämpft wurde, so entferne ich mich — nur aus inniger Überzeugung — von diesen beiden vielseitig angefeindeten, nun entkräfteten, sogar **gefährlichen** Extremen unserer **wichtigsten** medicinisch-gerichtlichen Streitsache, und hoffe, nach dem Maasse meiner Kräfte und Verhältnisse, der **leidenden Menschheit** — dem **Gewissen** — dem **Gesetze** — und der **Wissenschaft** — die ersten und schwachen Beweise meiner Leistungen, in einem so erhabenen Berufszweige gegeben,

und wenn auch in einer kleineren — doch für das **höchste** Interesse der öffentlichen Moral nur zu wichtigen Abhandlung **gedacht, reiflich geprüft, offen und nützend** gesprochen, ja — in einer der Publicität **so heiligen** Angelegenheit vielleicht — auch theilweise entsprochen zu haben.

Als Endresultat meiner Bemühungen komme ich nun zu folgendem Schlusse:

James Marsh's chemische Prüfungsmethode ist und bleibt *rühmlich* für den Erfinder, *bereichernd* für die Wissenschaft, *überraschend* durch ihre Empfindlichkeit und *Schnelligkeit* für den *umsichtigen* Chemiker, doch — durch *sie allein* dem *Verbrecher* das *Todesurtheil* bereiten helfen, kann und wird dem Rechtsprincip, das nur *Untrügliches* fordert, *nie genügen!* — — die öffentliche Moral *nie befriedigen!* — —

Der Richter darf nur positive Angaben fordern und beachten! —

»Mit dem *Glauben* kann sich
 »die *Justiz* in Vergiftungsfällen,
 »wo *Sicherheit* des Verfahrens zur untrüglichen
 »Herstellung des Thatbestandes ein Hauptaugenmerk
 »seyn muss; — wo es sich *um*
MENSCHENLEBEN handelt!!
 »— — — *nie befriedigen!*

Literatur.

- Annalen der Pharmacie**, herausgegeben in Heidelberg von Ph. L. Geiger, J. Liebig und B. Trommsdorf. (In neuerer Zeit herausgegeben von J. Liebig, unter Mitwirkung der Herren Dumas in Paris, und Graham in London.)
- Archiv der Pharmacie**, herausgegeben von Dr. Brandes und H. Wackenroder.
- Berzelius**, Lehrbuch der Chemie.
- „ „ Jahresbericht, 17. Jahrg., I. Heft, S. 191 und 20. Jahrg., II. Heft, S. 190.
- Bunsen Rob. Wilh. und Berthold Arn. Ad.** Das Eisenoxydhydrat, ein Gegengift der arsenigen Säure, gr. 8., Göttingen. Dietrich. 2. Auflage. 1837.
- Duflos Ad.**, Chemisches Apothekerbuch mit specieller Berücksichtigung der *Pharmacopoea austriaca*. Breslau 1841. Hirt.
- Erdmann Karl G. H.**, Lehrbuch der Chemie und Pharmacologie. I. Theil, 2. Abtheilung. Berlin 1841. Veit.
- Geiger Ph. L.**, Handbuch der Pharmacie; 5., von J. Liebig neu bearbeitete Auflage, Heidelberg 1839. Winter.
- Hahnemann S.**, Ueber Arsenikvergiftung, ihre Hilfe und gerichtliche Ausmittlung. Leipzig 1786.
- Hink J.**, Dissert. inaug. de Arsenico. Viennae 1820.
- Jäger J.**, Dissert. inaug. de effectibus arsenici in varios organism. Tubingae. 1808. Im Auszug übersetzt von Dr. Sigwart in Gehlens Journ. für Chem. u. Physik. IV. Band, S. 271.
- Kutschera M.**, Ueber die medizinischen Mineralien. Inaugural - Dissertation. Wien 1841.
- Liebig J. und Poggendorf J. L.**, Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie. I. Band. 4. Lieferung. Braunschweig 1840. Vieweg.
- Moll**, Handbuch der Pharmacologie, Wien 1841. 2. B. S. 908.
- Monheim J. P. J. und Sartorius. G. V.** med. chem. Untersuchung einer an 3 Personen verübten Arsenikvergiftung, in deren Verlauf die Art und Weise, wie einige Reagentien auf Arsenik zuverlässig benützt werden kön-

nen, und eine neue Untersuchungsmethode angezeigt wurde etc. gr. 8. Köln und Achen; Dumont-Schauberg, 1826.

Netwald J., Systematische Darstellung der chemischen Heilmittel mit vorzüglicher Rücksicht auf die k. k. österr. Landespharmacopoe. S. 258. Wien 1842. In Comm. bei Braumüller und Seidel.

Ragsky J. F., Ueber die chemische Ausmittlung der Gifte bei Vergiftungen. Inaug.-Dissert. Wien 1840.

Roloff L. H. (Schweigger's J. für Chemie und Phys. VI. Bd. pag. 413).

Repertorium für die Pharmacie (Rep. f. d. Pharm.); herausgegeben in Nürnberg von Buchner, unter Mitwirkung des Apothekervereins in Baiern.

Rose H., Handbuch der anal. Chemie. 4. Auflage, 1. Bd., Berlin 1838. Mittler.

Rose Val., Ueber das zweckmässigste Verfahren bei Vergiftungen mit Arsenik u. s. w. (Gehlen's Journal für Chemie u. Physik. II. Bd. pag. 665.

Schubarth L., Elemente der technischen Chemie. 2. Aufl. Berlin 1835. 1. Bd. II. Abtheil. (Rücker's Verlag.)

Sobernheim J. F. und **Simon J. F.**, Handbuch der praktischen Toxicologie, Berlin 1838. Forster.

Stearinlichter, über arsenikhaltige. Aus dem Englischen übersetzt und bevorwortet von Th. Gross. Stuttgart 1840. Hallberger.

Weinlig Chr. Alb., Lehrbuch der theoretischen Chemie. S. 130. Leipzig 1841. Voss.

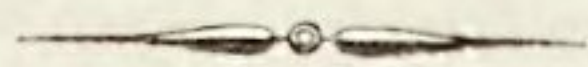


Fig. I.

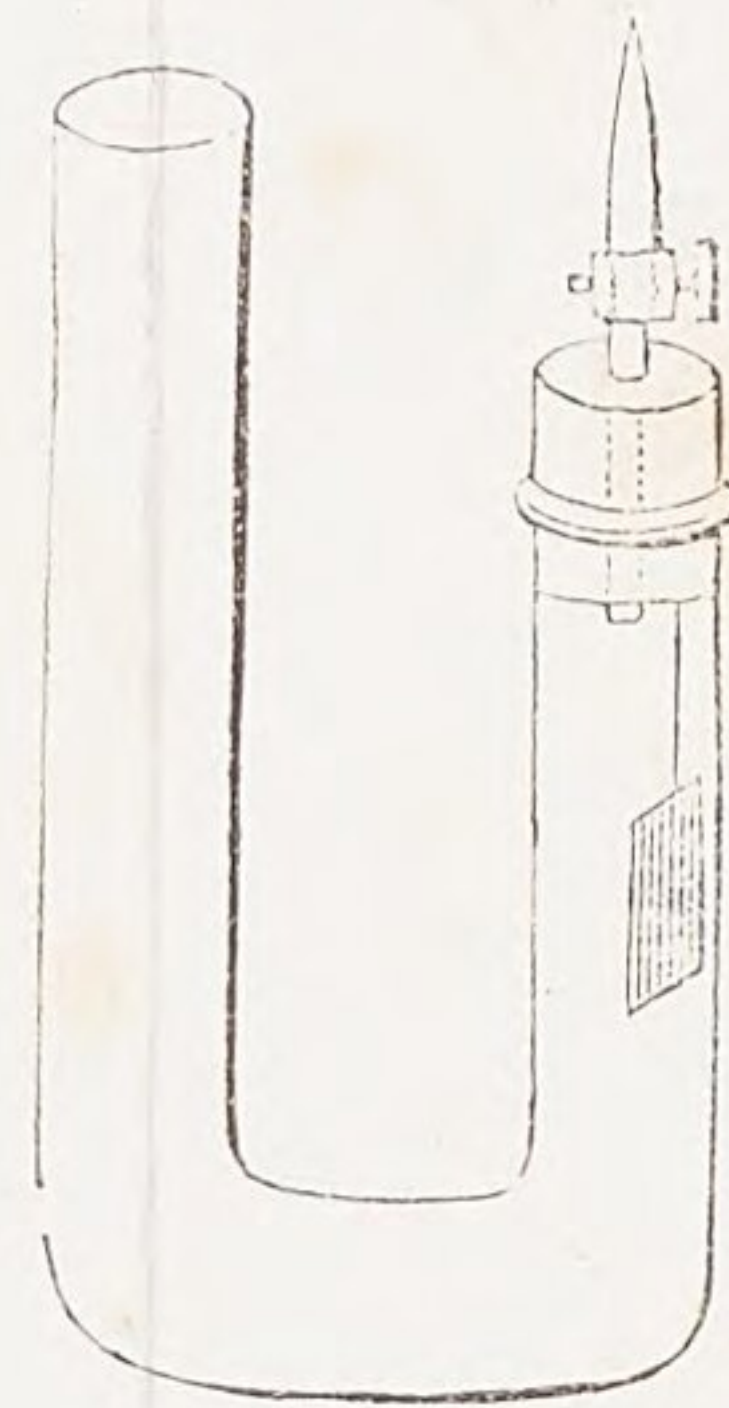
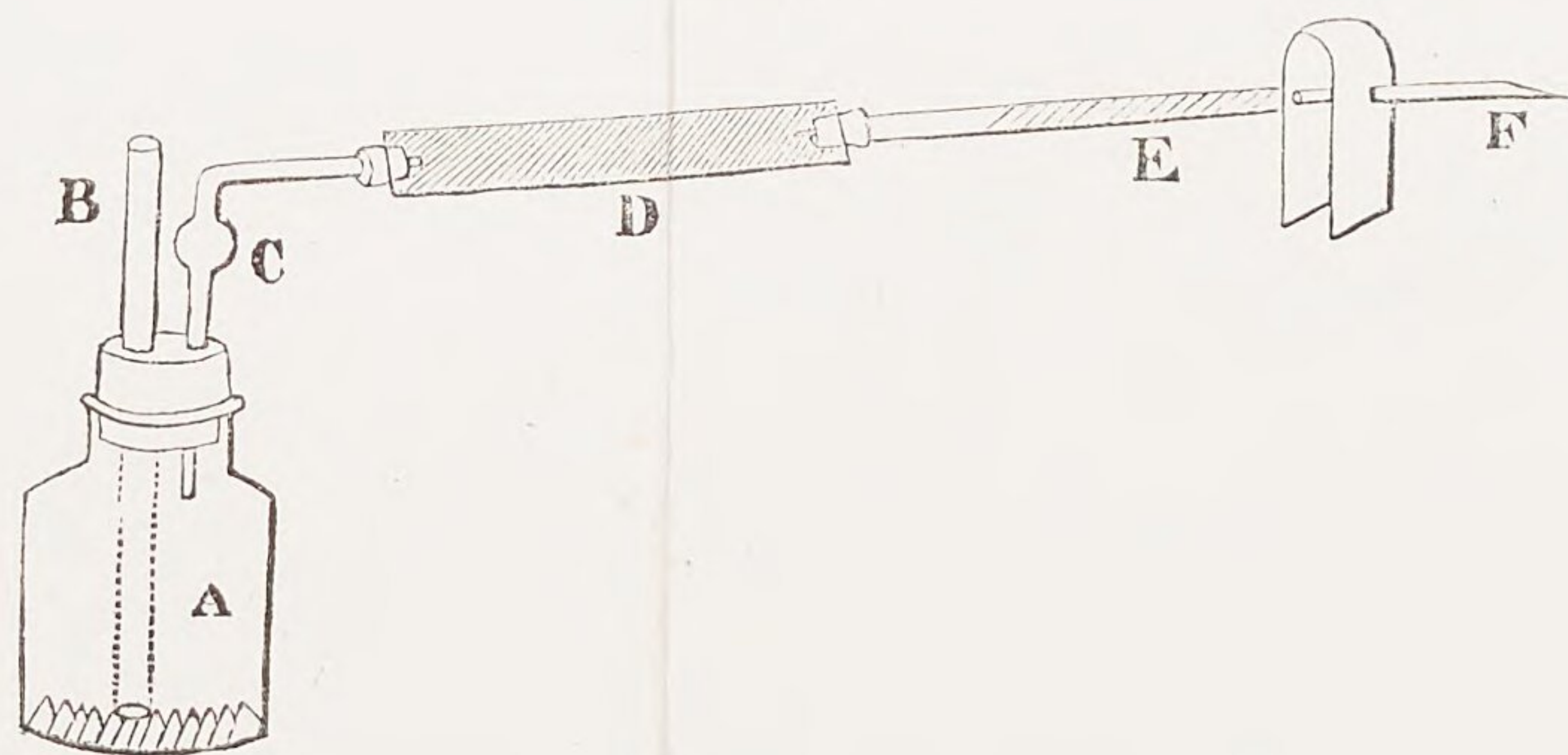


Fig. II.



Fromm, Alexis L.

Abhandlung über die Vergiftung mit arseniger Säure

Wien 1842

Bamberg, Staatsbibliothek -- Ch.o.209

urn:nbn:de:bvb:12-bsb11438277-2